

CORROSIÓN DE PARTES DE VEHÍCULOS FABRICADAS CON LATÓN Y BRONCE EXPUESTAS A MEZCLAS DE BIOETANOL-GASOLINA

CORROSION OF PARTS OF VEHICLES MANUFACTURED WITH BRASS AND BRASS EXPOSED BIOETHANOL-GASOLINE BLENDS

DARIO YESID PEÑA BALLESTEROS^{1*}; CUSTODIO VÁSQUEZ QUINTERO¹;
HUGO ESTUPIÑAN DURÁN²

¹Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales. Universidad Industrial de Santander (UIS), Cra. 27 Calle 9, Bucaramanga, Colombia.

²Escuela de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander (UIS), Cra. 27 Calle 9, Bucaramanga, Colombia.

*dypena@uis.edu.co

Fecha Recepción: 31 de julio de 2010

Fecha Aceptación: 8 de abril de 2011

RESUMEN

En las últimas décadas se han realizado múltiples investigaciones sobre el empleo del etanol como biocombustible, detectándose varios efectos secundarios entre ellos; procesos de corrosión en las piezas expuestas a la mezcla bioetanol-gasolina. Esta investigación analiza los fenómenos de corrosión que ocurren al exponer latón y bronce, materiales comúnmente encontrados en piezas de motores a dichas mezclas. La investigación se realizó mediante ensayos estáticos de inmersión en mezclas de bioetanol-gasolina al 5, 10, 15, 20 y 100% en vol. de bioetanol y una temperatura de 25°C. El comportamiento de la corrosión se evaluó mediante la técnica de pérdida de peso y las técnicas electroquímicas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y curvas de Tafel. Se determinó la estabilidad de las capas formadas durante el tiempo de exposición y su influencia en la velocidad de corrosión de los materiales.

Palabras clave: EIE, velocidad de corrosión, biocombustible, electroquímica

ABSTRACT

In recent decades, there have been many research on the use of ethanol as a biofuel, where several secondary effects were detected, including corrosion processes on parts exposed to bioethanol-gasoline blend. This study examines the corrosion phenomena occurring when brass and bronze materials commonly found in vehicle parts were exposed to the blends. The research was conducted by static immersion tests of ethanol-gasoline blends at 5, 10, 15, 20 and 100% v of bioethanol and a temperature of 25°C. The corrosion behavior was evaluated using the method of weight loss and electrochemical techniques, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Tafel curves. The stability of the layers formed during the exposure time and its influence on the corrosion rate were determined and calculated.

Keywords: EIS, corrosion rate, biofuel, electrochemical

INTRODUCCIÓN

En la búsqueda de soluciones para reducir la contaminación ambiental, se han desarrollado fuentes de energía alternativa, como los biocombustibles, los cuales se han convertido en la principal opción para sustituir los combustibles fósiles. Actualmente, el bioetanol es el biocombustible de mayor desarrollo y producción a nivel mundial, debido a que se puede obtener de múltiples materias primas y ha encontrado gran acogida en el sector automotriz [1].

El bioetanol mezclado con gasolina en concentraciones por debajo del 20% en vol., no demanda modificación en los motores tradicionales. El único requisito para un correcto funcionamiento del automotor es una adecuada deshidratación del bioetanol [1, 2, 3]. La principal ventaja que proporciona el uso de estas mezclas es una reducción de los gases causantes del efecto invernadero [1].

Aunque los combustibles tradicionales no causan mayores problemas de corrosión, los biocombustibles como el etanol contienen una porción de agua, que puede conducir a fallas de los componentes metálicos que entran en contacto con las mezclas de bioetanol-gasolina [3, 4]. Se han documentado varios casos de componentes metálicos (principalmente tanques de almacenamiento, distribución y suministro de biocombustible) que han sufrido fallas debido a fenómenos de Corrosión Bajo Tensión (CBT) que se generan al entrar en contacto con el biocombustibles [5].

Por sus características químicas en presencia de humedad el bioetanol se separa de la gasolina y se mezcla fácilmente con el agua [6]. Estos procesos aumentan la densidad del bioetanol, y conllevan a que se acumule en el fondo del tanque de combustible, facilitando su entrada al motor produciéndole daños mecánicos debido a la incompresibilidad de la mezcla bioetanol-agua [1]. Adicionalmente, introducir bioetanol en depósitos que han sido utilizados exclusivamente para gasolina, causa desprendimiento de gomas y otro tipo de sedimentos, los cuales ocasionan daños en el motor y demás componentes del sistema [7].

En la presente investigación se analizó la corrosión producida por mezclas de bioetanol-gasolina sobre una aleación de latón y otra de bronce.

Estas dos aleaciones son muy usadas en partes automotrices como depósitos de combustibles, válvulas, bombas y tubos de radiadores [8].

METODOLOGÍA

Se seleccionó como variables de estudio la concentración de bioetanol en la mezcla, el tiempo de exposición de las muestras y el tipo de material, y como variable de respuesta se escogió la velocidad de corrosión. Los ensayos se realizaron por duplicado. Los niveles de cada variable de estudio se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Matriz de experimentos para los ensayos de corrosión realizados

Variable	Nivel		
	Bajo (1)	Medio (2)	Alto (3)
Concentración [% v]	10	20	100
Tiempo Exposición [h]	192	384	576

Las mezclas de bioetanol-gasolina empleadas como electrolito se hicieron con gasolina regular y bioetanol de distribución nacional, según la norma ASTM D4806-09 [9]. Las características del bioetanol y la gasolina empleados se presentan en la Tabla 2 y la Tabla 3, respectivamente.

Tabla 2. Características del bioetanol empleado

Parámetro	Valor
Acidez Total [mg/L]	24,40
Conductividad Eléctrica [μ S/m]	79
Densidad a 20°C [kg/L]	789
% Bioetanol [% v]	97,87
Contenido de Agua [% v]	0,0899
pH	8,09

Tabla 3. Características de la gasolina empleada

Elemento	Concentración [% p]
Cobre	61,7
Zinc	35,1
Plomo	2,5
Hierro	0,17

Se prepararon mezclas de bioetanol-gasolina al 10 y 20% en vol. para evaluar la velocidad de corrosión tanto por la técnica gravimétrica como por las técnicas electroquímicas. Adicionalmente, se prepararon soluciones al 5 y 15% en vol. para complementar el monitoreo del mecanismo de corrosión con las técnicas electroquímicas.

La aleación de latón evaluada corresponde a un latón tipo ASTM B 455 [10] y la aleación de bronce corresponde a un bronce tipo ASTM B 271 [11]. En la Tabla 4 y la Tabla 5 se muestran las composiciones de las aleaciones de latón y bronce utilizadas.

Tabla 4. Composición del latón empleado

Elemento	Concentración [% p]
Cobre	85,0
Zinc	5,0
Fósforo	0,50
Estaño	5,0
Plomo	5,0
Hierro	0,30
Antimonio	0,25
Níquel	1,0

Tabla 5. Composición del bronce empleado

Parámetro	Valor
Densidad a 15°C [kg/L]	0,75
Grados API a 15,6°C	57,51
Presión de Vapor [kPa]	55,14
Contenido de Azufre [% p]	0,07
Contenido de Agua [ppm]	201,00
Índice de Refracción a 20°C	1,4282

La preparación, limpieza de las muestras para la evaluación de la corrosión, se realizó según la norma ASTM G1 [12]. El desbaste de las muestras de cada aleación se hizo con papel abrasivo de

carburo de silicio (SiC) en la siguiente secuencia: 220, 350, 400 y 600. El corte de las muestras fue realizado con una microcortadora Isomet 1000 Precision Saw marca Buehler. La preparación metalográfica se realizó según la norma ASTM E3-01 [13]. Para el análisis metalográfico las muestras fueron desbastadas con papel abrasivo de SiC número 220, 350, 400, 600 y 1200 y alúmina hasta 0,5 μm , luego atacadas con cloruro férrico.

Los ensayos gravimétricos se realizaron según las normas ASTM D130 [14] y ASTM G31 [15], y los ensayos electroquímicos de EIE y polarización Tafel, según las normas ASTM G3 [16], ASTM G106 [17] y ASTM G102 [18]. Para los ensayos electroquímicos se utilizó una celda plana con un electrodo de referencia de Ag/AgCl/LiCl/Etanol y un electrodo de platino del 99% de pureza, como contraelectrodo. En la técnica de EIE se aplicó un potencial de 70 mV, con un barrido de frecuencia desde 1 hasta 30000 Hz. En las curvas de polarización Tafel se aplicó un barrido de potencial de ± 250 mV, respecto al potencial de corrosión, a 50 mV/min.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En la Figura 1 se observan las metalografías obtenidas para latón y bronce. En la Figura 1a) se aprecia la micrografía tomada a 100X mostrando un tamaño de grano pequeño, acorde con las especificaciones de uso; en la Figura 1b) se observa una macrografía de la muestra de bronce a 5X, donde se revela la formación de maclas con límites de grano bien definidos producidos en solidificación [19].

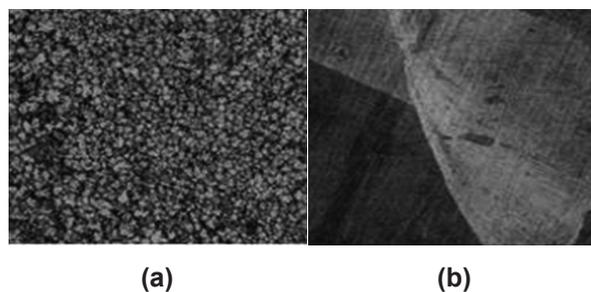


Figura 1. Metalografía del a) latón a 100X, y b) bronce a 5X

En la Figura 2 se muestra la gráfica de velocidad de corrosión del latón y el bronce con el tiempo de

exposición, en las mezclas de bioetanol-gasolina.

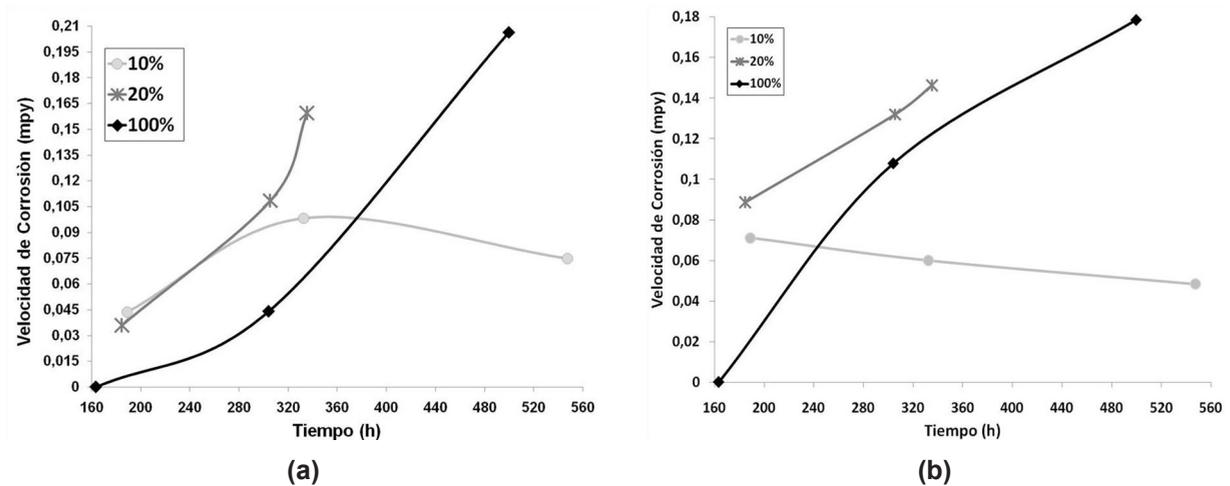


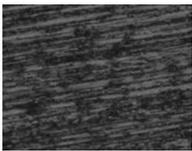
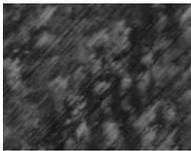
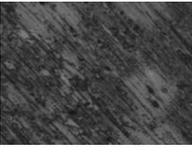
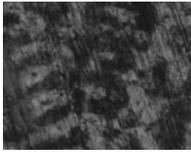
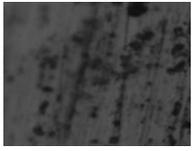
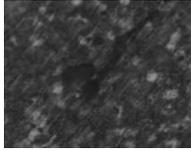
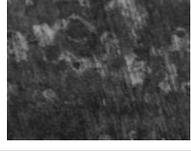
Figura 2. Curvas de la velocidad de corrosión vs tiempo a diferentes mezclas de bioetanol-gasolina para a) bronce, y b) latón

Se presentaron mayores valores de velocidad de corrosión en las muestras de bronce que en las de latón. El comportamiento de ambos materiales con el tiempo, muestra que con 10% en vol. de bioetanol en gasolina hay una tendencia a la pasivación del material. Mezclas con 20 y 100% en vol. de bioetanol, muestran un incremento constante de la velocidad de corrosión con el tiempo.

En las fotografías de la Tabla 6 se observa la degradación del latón y el bronce al variar la concentración de la mezcla con bioetanol y el tiempo de exposición. Se observa la formación de defectos, posibles cambios morfológicos y cambios de coloración en la superficie de los materiales. Estos cambios de coloración se deben a la formación de capas de óxidos solubles, las cuales colorean la solución [8].

Tabla 6. Fotografías tomadas a 100X de aumento, al latón y al bronce, expuestos a diferentes concentraciones de bioetanol-gasolina y tiempos de inmersión

Mezcla [% v]	Tiempo	Latón	Bronce
0	T_0		
	T_1		
	T_2		
100	T_0		
	T_1		
	T_2		

Mezcla [% v]	Tiempo	Latón	Bronce
10	T ₁		
	T ₂		
20	T ₁		
	T ₂		

La Tabla 7 muestra los valores de densidad de corriente y de velocidad de corrosión para las diferentes mezclas, obtenidos por la técnica electroquímica de extrapolación Tafel.

Tabla 7. Datos de densidad de corriente y velocidad de corrosión obtenidos a partir de las curvas Tafel, para el latón y el bronce

Mezcla [% v]	Material	Tiempo	Densidad de Corriente [mA/cm ²]	Velocidad de Corrosión [mpy]
100	Latón	T ₀	2,18x10 ⁻¹	1,05x10 ⁻⁴
		T ₁	3,18x10 ⁻¹	1,54x10 ⁻⁴
		T ₂	2,37x10 ⁻¹	1,15x10 ⁻⁴
	Bronce	T ₀	3,56x10 ⁻²	1.64x10 ⁻⁵
		T ₁	2,70x10 ⁻¹	1.24x10 ⁻⁴
		T ₂	2,04x10 ⁻¹	9.39x10 ⁻⁵
20	Latón	T ₀	4,53x10 ⁻³	2.19x10 ⁻⁶
		T ₁	1,02x10 ⁻³	4.93x10 ⁻⁷
		T ₂	3,93x10 ⁻⁴	1.90x10 ⁻⁷
	Bronce	T ₀	4,19x10 ⁻³	1.93x10 ⁻⁶
		T ₁	2,36x10 ⁻³	1.09x10 ⁻⁶
		T ₂	3,52x10 ⁻²	1.62x10 ⁻⁵

mpy: del inglés mils per year (milésimas de pulgada por año)

En la Figura 3 se observan las curvas Tafel del latón y el bronce expuestos a la solución de bioetanol al 100%, durante diferentes tiempos de inmersión.

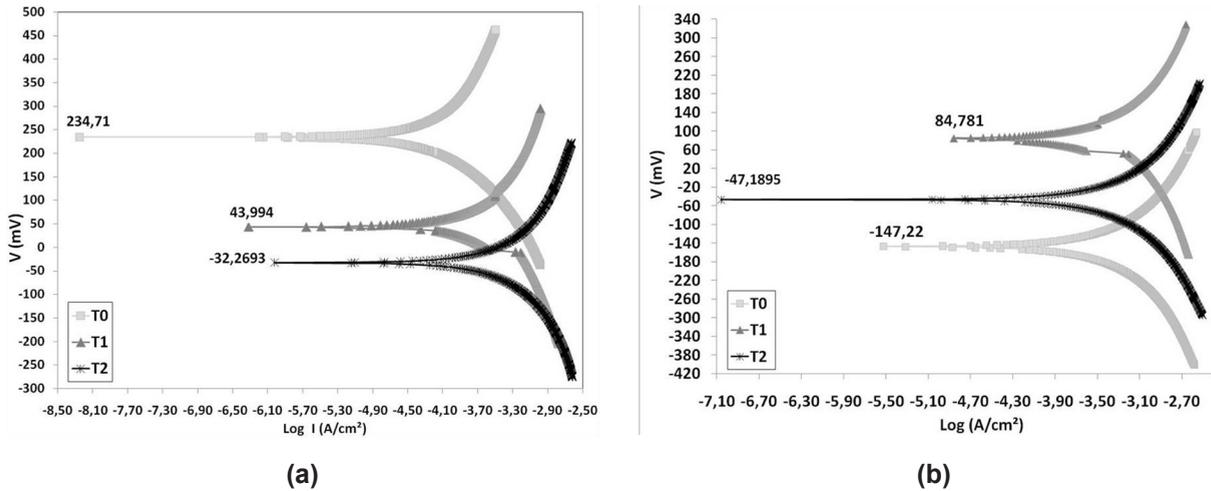


Figura 3. Curvas de polarización Tafel obtenidas en bioetanol al 100 % a diferentes tiempos de exposición a) para el bronce y b) para el latón

En la Figura 3a) se observa una disminución en el potencial de corrosión lo cual indica un aumento en la estabilidad termodinámica del metal, sin embargo, la densidad de corriente aumenta señalando una mayor velocidad de corrosión. Lo anterior concuerda con el análisis del diagrama de Pourbaix para este sistema, ver Figura 4.

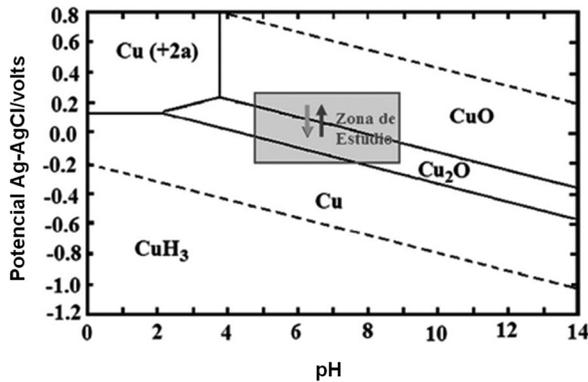


Figura 4. Diagrama de estabilidad de óxidos, sistema Cu-H₂O a 25°C; ↑ bronce en bioetanol al 100%, ↓ Otros porcentajes de bioetanol estudiados

En la Figura 5 se observan las curvas Tafel obtenidas en la mezcla al 20% a diferentes tiempos de inmersión. Estos sistemas se encuentran bajo un control mixto de transferencia de carga y masa, lo cual se puede comprobar al comparar las pendientes de Tafel.

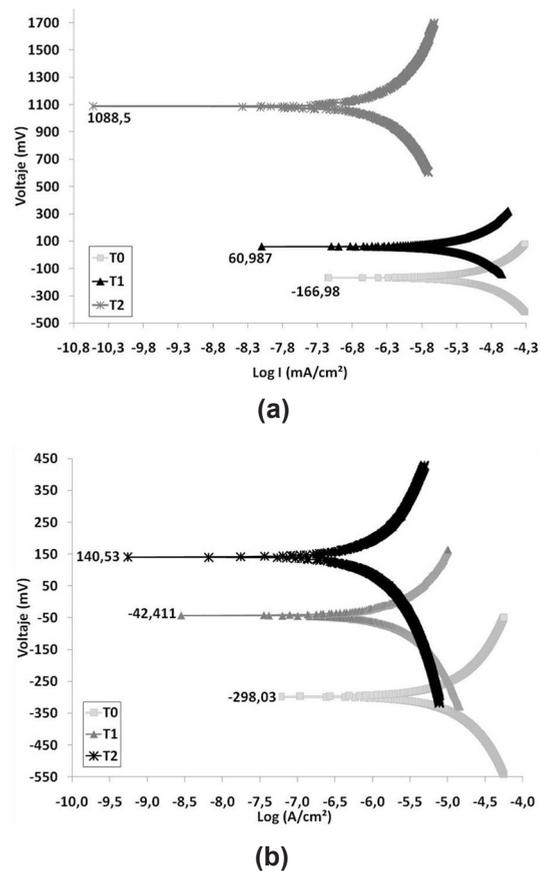
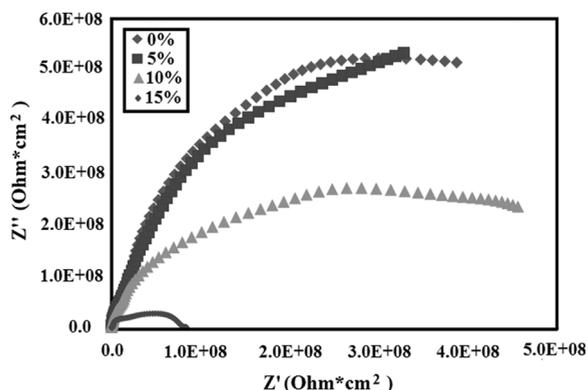


Figura 5. Curvas de polarización Tafel obtenidas en las mezclas al 20% a diferentes tiempos de exposición a) para el bronce y b) para el latón

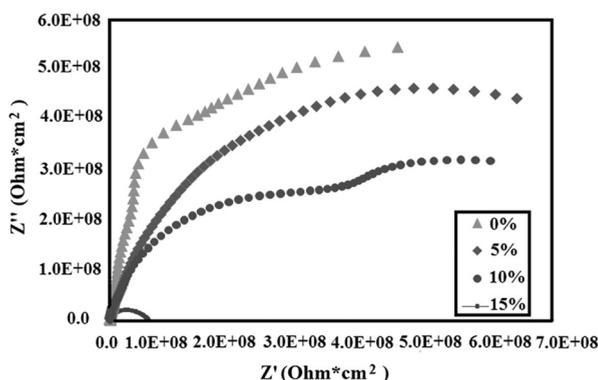
También, se puede deducir un aumento en el potencial de corrosión y una disminución de la densidad de corriente, este comportamiento se debe al inicio de la formación de una capa de óxido protectora y porosa, como se corrobora en las fotografías de la Tabla 6. La capa porosa de óxido permite el intercambio de los electrones involucrados en la posterior formación de los

óxidos de cobre Cu_2O y CuO , los cuales son estables a estas condiciones.

Los espectros de Nyquist y Bode presentados en las Figuras 6 y 7, indican la presencia de dos constantes de tiempo que pueden asociarse con diferentes procesos de corrosión que ocurren en el material.



(a)

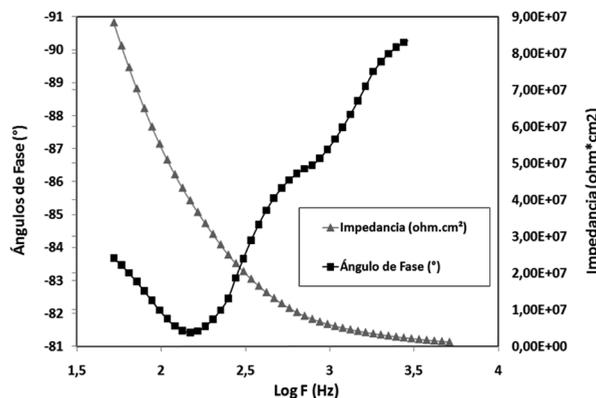


(b)

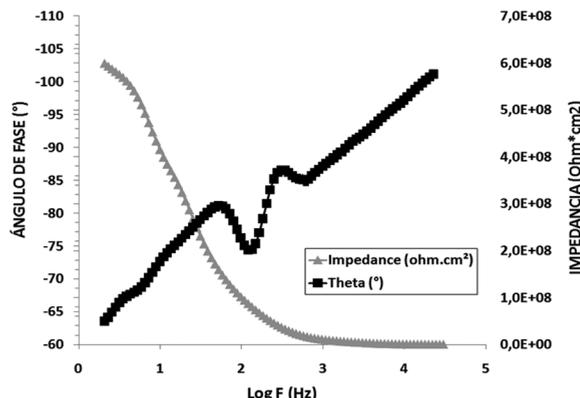
Figura 6. Diagramas de Nyquist para a) bronce, y b) latón, en un tiempo inicial (t_0)

En los espectros de Bode, los ángulos de fase en el intervalo de altas frecuencias están relacionados con la transferencia de carga del proceso de formación de una película de óxido estable.

Variaciones en los ángulos de fase disminuyendo gradualmente del valor de 90° , corresponden en todas las mezclas ensayadas a la presencia de poros en la película de óxido.



(a)



(b)

Figura 7. Espectros de Bode en gasolina pura a un tiempo de exposición inicial t_0 , para a) el latón y b) bronce

En los espectros de Nyquist se corrobora el anterior comportamiento descrito, observándose una disminución de la impedancia con el incremento en la concentración de bioetanol en la mezcla.

En la Figura 8 se presenta un modelo de circuito equivalente para películas porosas [20].

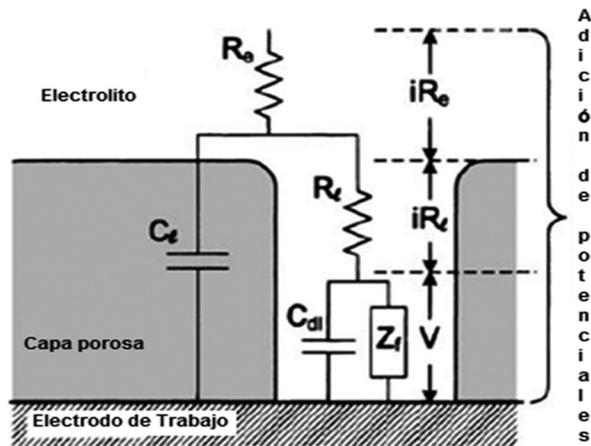


Figura 8. Circuito equivalente para película porosa

En el modelo R_e es la resistencia a la solución, C_e es la capacitancia de la doble capa electroquímica de la interface óxido-solución (CPE_{dc}), dividida en 2 componentes: el $C_{ox,T}$ que está asociado a la transferencia de carga y el $C_{ox,P}$ relacionado con la fase; R_t es la resistencia a la transferencia de carga del óxido formado sobre la superficie metálica; C_{dl} es la capacitancia de la doble capa electroquímica medida desde la interface óxido-metal (CPE_{pel}), dividida también en dos componentes: $C_{dl,T}$ asociada a la transferencia de carga y $C_{dl,P}$ relacionada con la fase; Z_f o R_{corr} es la resistencia a la transferencia de carga de dicha interface.

El CPE es un elemento en el cual el valor de la admitancia ó de la impedancia es función de la frecuencia y cuya fase es independiente de ella. La admitancia (Y_Q) y la impedancia (Z_Q) se definen por las, ecuaciones 1 y 2:

$$Y_Q = Y_0(jw)^n \quad (1)$$

$$Z_Q = 1/Y_0(jw)^{-n} \quad (2)$$

Donde el subíndice Q representa al CPE, Y_0 es el módulo de impedancia, w es la frecuencia angular y n es la fase. Por lo tanto, el capacitor es considerado ideal cuando ($n = 1$), y no ideal (superficie rugosa ó porosa) cuando $0,5 < n < 1$ [11].

Con los valores obtenidos de los ensayos de EIE para los sistemas estudiados se obtuvo tanto para el latón como para el bronce valores n entre 0,5 y 1,0, lo cual corrobora que todos los sistemas presentan un comportamiento capacitivo no ideal.

Empleando el software Zview se ajustaron los datos experimentales obtenidos de los espectros de impedancia a un modelo de circuito equivalente propuesto, el cual es mostrado en la Figura 9. Este modelo es consistente con el reportado en la literatura, Figura 8.

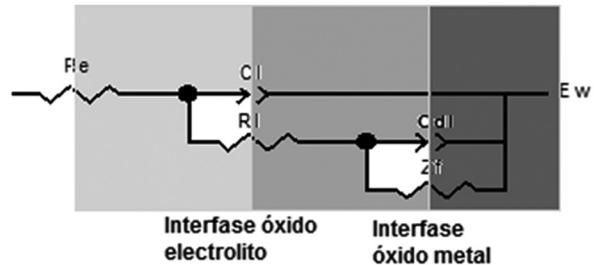


Figura 9. Circuito equivalente para la capa menos porosa formada

En la Tabla 8 se muestran los valores de resistencia y capacitancia del modelo presentado en la Figura 9 para las dos aleaciones. Por otro lado los valores del CPE_{dc} , asociados a la capacitancia de la doble capa, obtenidos para los tiempos de inmersión menores, son similares. Sin embargo, en el tiempo mayor hay un aumento de su valor. Los valores de CPE_{pel} en la interface óxido-metal por el contrario tienden a disminuir con el incremento en el tiempo de inmersión, probablemente influenciado por la presencia de una película de productos de corrosión más compacta. En cuanto a los valores de las fases, asociados a interferencias en la transferencia de carga por rugosidad o porosidad de la superficie de la doble capa, se presentó un aumento en su valor con el tiempo, indicando una menor rugosidad en los productos de corrosión con el tiempo de inmersión.

El porcentaje de error experimental fue del 5%, el cual fue ajustado en ensayos preliminares conservándose la repetibilidad en las pruebas finales. La variable con mayor peso estadístico en los experimentos realizados fue el porcentaje de bioetanol en la gasolina.

CONCLUSIONES

De acuerdo a los ensayos de corrosión, tanto de pérdida de peso como electroquímicos, se determinó un aumento en la velocidad de corrosión con el tiempo al incrementar el porcentaje de bioetanol en la mezcla con gasolina; sin embargo a diferencia de los resultados de gravimetría, en

Tabla 8. Valores de resistencia y capacitancia para el bronce

R_e [Ohm.cm ²]	C_i [F]		R_i (Ohm.cm ²)	C_{dl} [F]		Z_f [Ohm.cm ²]
	C_{oxT}	C_{oxP}		C_{dlT}	C_{dlP}	
12899	$1,6787 \times 10^{-10}$	0,9279	53629	$9,8503 \times 10^{-6}$	0,75511	22782

Tabla 9. Valores de resistencia y capacitancia para el bronce

R_e [Ohm.cm ²]	C_i [F]		R_i [Ohm.cm ²]	C_{dl} [F]		Z_f [Ohm.cm ²]
	C_{oxT}	C_{oxP}		C_{dlT}	C_{dlP}	
10921	$1,584 \times 10^{-10}$	0,91926	63519	$5,1525 \times 10^{-5}$	0,64054	10696

los ensayos electroquímicos se observa que la tendencia a aumentar la velocidad de corrosión con el tiempo, se presenta a partir de la mezcla con 20% de bioetanol en la gasolina. En los ensayos de gravimetría se observa este cambio a partir de la mezcla con 10%.

De las dos aleaciones estudiadas se encontró que en presencia de las mezclas de bioetanol-gasolina el material más resistente fue el latón, debido a su configuración metalúrgica, mostrando potenciales de corrosión más nobles. Los mecanismos propuestos de corrosión, por la técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica coincidieron con los parámetros cualitativos y cuantitativos obtenidos con las curvas de extrapolación Tafel.

REFERENCIAS

- [1] Banco de Desarrollo de Brasil y Centro de Gestión de Estudios Estratégicos, "Bioetanol de Caña de Azúcar, Energía para el Desarrollo Sostenible", Rio de Janeiro, Brasil, 2008.
- [2] Centro para la Innovación y Transferencia de la Tecnología y del Conocimiento (CINTTEC) y el Círculo de Innovación en Tecnologías Medioambientales y Energía (CITME), "Biocombustibles Líquidos: Biodiesel y Bioetanol", Madrid, España, 2006.
- [3] General Motors, "Tecnología de vehículos de combustible flexible Flex Fuel", Michigan, Estados Unidos, 2008.
- [4] Haseeb, A.S.M.A. y Et. Al. "Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel". Processing Technology, 91(3), 2010, 329-334.
- [5] Palmieri Baptista, I. y Et. Al. "Proposed Standard Test Method for Ethanol SCC of Steel". Corrosión NACE International, March 22-26, 2009, Paper Number 09534.
- [6] Torres, Jaime. y Et. Al. "Estudio de la mezcla de gasolina con 10% de etanol anhidro. Evaluación de propiedades fisicoquímica". Ciencia, Tecnología y Futuro, 2(3), 2002. 71-82.
- [7] Pereira, Henrique B. (2006, agosto). "Experiencia Brasileira con el uso de Biodisel". Presentado en: *Seminario Internacional en Biocombustibles y Combustibles Alternativos*. Disponible en: http://www.sca.com.co/cd-foro/fsccommand/Biodiesel%20V080806_rev5.pdf.
- [8] De Oliveira Santos, Hamilta y Et. Al. "Corrosion Performance of Al-Si-Cu Hypereutectic Alloys in a Synthetic Condensed Automotive Solution". Materials Research, 8(2), 2005, 155-159.
- [9] ASTM International. "ASTM Standard D4806, 2010: Specification for Denatured Fuel Ethanol for Blending with Gasolines for Use as Automotive Spark-Ignition Engine Fuel", West Conshohocken, USA, 2010.
- [10] ASTM International. "ASTM Standard B455, 2010: Specification for Copper-Zinc-Lead Alloy (Leaded-Brass) Extruded Shapes", West Conshohocken, USA, 2010.

- [11]ASTM International. "ASTM Standard B271, 2008e1: Specification for Copper-Base Alloy Centrifugal Castings", West Conshohocken, USA, 2008.
- [12]ASTM International. "ASTM Standard G1, 2003: Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens", , West Conshohocken, PA, 2003.
- [13]ASTM International. "ASTM Standard E3, 2001(2007)e1: Guide for Preparation of Metallographic Specimens", West Conshohocken, USA, 2007.
- [14]ASTM International. "ASTM Standard D130, 2004e1: Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test", West Conshohocken, USA, 2004.
- [15]ASTM International. "ASTM Standard G31, 1972 (2004): Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals", West Conshohocken, USA, 2004.
- [16]ASTM International. "ASTM Standard G3, 1989 (2010). Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing", West Conshohocken, USA, 2010.
- [17]ASTM International, "ASTM Standard G106, 1989(2010): Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements", West Conshohocken, USA, 2010.
- [18]ASTM International. "ASTM Standard G102, 1989(2010): Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements", West Conshohocken, USA, 2010.
- [19]José Apraiz Barreiro. *Tratamientos Térmicos de los Aceros*. Inversiones Editoriales Dossat, España, 2002, 534-540.
- [20]Robert Cottis, y Stephen Turgoose. *Electrochemical Impedance and Noise*. NACE International, USA, 1999, pgs 87-90.