

# Evaluación de la corrosión de un acero AISI SAE 1020 en mezclas de gasolina-bioetanol del 5, 10, 15, 20 y 100% por medio de técnicas gravimétricas y electroquímicas

## Evaluation of corrosion of AISI SAE 1020 steel in gasoline-bioethanol mixtures of 5, 10, 15, 20 and 100% by gravimetric and electrochemicals techniques

Dora Lucía Pabón Gutiérrez<sup>1</sup>, Darío Yesid Peña Ballesteros<sup>2</sup>, Hugo Armando Estupiñán Durán<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Ing. Metalúrgica. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Fisicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. GIC.

<sup>2</sup> PhD en Corrosión, Profesor Asociado. Escuela de Ingeniería Metalúrgica. Facultad de Fisicoquímicas. Universidad Industrial de Santander. GIC.

<sup>3</sup> PhD en Ingeniería Química, Profesor Asistente en dedicación exclusiva. Departamento de Materiales y Minerales. Facultad de Minas. Universidad Nacional de Colombia. E-mail address: haestupinand@unal.edu.co

Recibido 08/11/12, Aceptado 30/12/2012

### RESUMEN

En la búsqueda de nuevos y mejores combustibles de fuente renovable, el bioetanol surge como principal alternativa; esté además de económico, contribuye en gran manera con la disminución de los gases que ocasionan el efecto invernadero. El presente estudio tuvo como objetivo caracterizar el comportamiento electroquímico de un acero AISI 1020 en contacto con mezclas bioetanol-gasolina, tomando como base para las pruebas estáticas diferentes concentraciones (E5, E10, E15, E20 y E100) y tiempos (0, 7, 14, 21 y 28 días), a una temperatura de 24°C aproximadamente. Las pruebas que se realizaron fueron: pérdida de peso mediante el ensayo de gravimetría y pruebas electroquímicas (Tafel y EIS), mediante las cuales se pudo determinar la velocidad de corrosión del acero en exposición a las diferentes mezclas.

Se observó que la velocidad de corrosión se encuentra influenciada por una capa porosa e inestable que se forma como producto del efecto corrosivo sobre el acero; el comportamiento analizado de las pruebas de gravimetría coincidió con los resultados obtenidos de las pruebas electroquímicas.

**Palabras Clave:** Bioetanol-Gasolina, Acero al carbono AISI 1020, EIS, Velocidad de corrosión

### ABSTRACT

The search for renewable source fuels, bioethanol emerged as the best alternative, due to be the most economical, and besides, it greatly contributes to the reduction of gases that cause the greenhouse effect. The objective of this study is to characterize the electrochemical behavior of AISI 1020 steel in contact with bioethanol-gasoline mixtures, based on static test for different concentrations (E5, E10, E15, E20 y E100) and times (0, 7, 14, 21, and 28 days) and a temperature of approximately 24°C. the tests performed were weight loss by gravimetry and electrochemical tests (Tafel and EIS), with which the corrosion rate of steel in exposure to different mixture was determined.

It was observed that the corrosion rate is influenced by the porous and unstable layer forms as a result of present corrosion on the stele. The analyzed behavior of gravimetry test coincided with the obtained results from electrochemical tests.

**Keywords:** Bioethanol-Gasoline, Carbon Steel AISI 1020, EIS, Corrosion rate.

## 1. INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos son recursos no renovables, de gran impacto ambiental y de suma importancia en la industria automotriz; debido a esto, mundialmente se ha implementado el uso del etanol como combustible o como aditivo para la gasolina. En Colombia, según el decreto 2629 del plan de desarrollo 2007-2010; a partir del año 2012, los motores de vehículos nuevos deben presentar tecnología de combustible flexible, con la cual el motor puede utilizar un 100% de gasolina, bioetanol o biocombustible [1]. Todo esto conlleva al estudio, análisis y evaluación de las propiedades, características y comportamientos del bioetanol al mezclarse con gasolina y al entrar en contacto con la parte automotriz de un vehículo.

El bioetanol posee características que lo hacen ideal para reemplazar la gasolina debido a que proviene de una fuente renovable y por tanto mejora la seguridad energética de algunos países no productores de hidrocarburos. Este aumenta el octanaje del motor de manera considerable ya que se quema mejor a altas compresiones que la gasolina, lo que ayuda a descontaminar nuestras ciudades y a reducir los gases causantes del efecto invernadero. Actúa como un anticongelante en los motores, mejorando el arranque del motor en frío y previniendo su congelamiento [2,3].

Por esto es de gran importancia analizar el efecto del bioetanol sobre el sistema de combustión del vehículo. Estos problemas se relacionan con el contenido alcohólico y la presencia de agua lo que ocasionan un aumento en la velocidad de corrosión de los materiales que estén en contacto con el bioetanol (como también se denomina la mezcla gasolina-bioetanol). Otro inconveniente relacionado con la implementación del bioetanol como aditivo de la gasolina es que puede presentarse una separación de fases de la mezcla donde se presentaría una fase acuosa con algún contenido alcohólico que sería más corrosiva con los componentes del vehículo y que se aumentaría con el incremento del contenido de bioetanol en la mezcla lo que ocasiona que la mezcla sea aún más corrosiva [4].

Al evaluar el comportamiento de los diversos materiales expuestos a la mezcla se busca disminuir el impacto que se genera sobre los materiales en contacto con el bioetanol, es por esto que se genera el presente trabajo de investigación enfocado en el estudio del Acero AISI 1020 al ser expuesto en mezclas de gasolina-etanol del 5, 10, 15, 20 y 100% y de esta manera aumentar la vida útil de este acero, que es material base de diversas piezas que forman parte del motor del vehículo [5-8].

## 2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

### 2.1 Combustible de prueba

El electrolito usado para las pruebas es bioetanol-gasolina donde variaron las concentraciones de bioetanol en 5, 10, 15, 20 y 100% de bioetanol. La composición del bioetanol usado fue: 99.96% etanol; 0,002 ácido acético; 0,5% de humedad.

### 2.2 Preparación del acero AISI 1020 para las pruebas de gravimetría

Las probetas utilizadas para los ensayos de gravimetría permanecieron en contacto directo con el electrolito, y se prepararon de acuerdo a los procedimientos descritos en la norma ASTM G1-90. Todas las probetas tenían las mismas dimensiones, es decir, 3[mm] de espesor y un diámetro de 19[mm], así mismo todas las probetas fueron pesadas antes de iniciar cada prueba.

### 2.3 Ensayo de gravimetría

Se realizaron los montajes de este ensayo donde las probetas de acero AISI 1020 se dejaron inmersas en diferentes mezclas de gasolina-bioetanol (5%, 10%, 15%, 20% y 100%) en recipientes de vidrio durante tiempos de 7, 14, 21 y 28 días, controlando la evaporación del electrolito y el ingreso de humedad para evitar el cambio de concentración de este medio.

#### 2.3.1 Determinación de la pérdida de masa

Al finalizar cada ensayo se registraba el peso final de cada probeta después de encontrarse en exposición con el electrolito con el fin de determinar la pérdida de masa del acero, mediante los parámetros que establece la norma ASTM G31-72 [9].

### 2.4 Electroodos para pruebas electroquímicas

Las pruebas electroquímicas realizadas fueron: Tafel y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), las dos pruebas se realizaron en una celda plana y se utilizaron tres electrodos, un electrodo de referencia Ag/AgCl, un electrodo de platino como electrodo auxiliar y por último el electrodo de trabajo constituido por los cupones de acero AISI 1020.

### 2.5 Pruebas electroquímicas

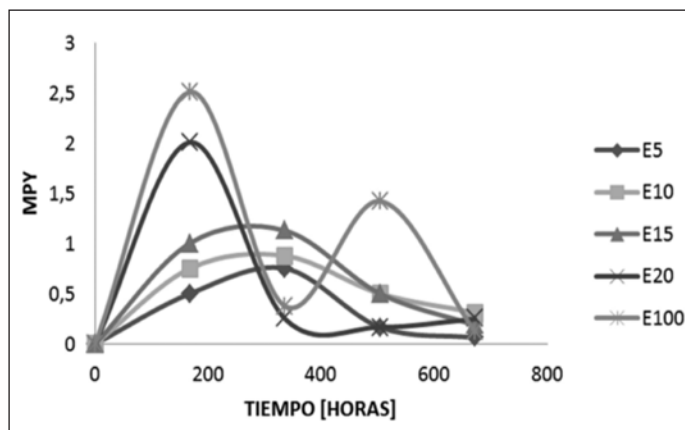
Las pruebas electroquímicas se realizaron en un potenciostato ACM Gill conectado a un software ACM 5.0, con un barrido de frecuencia de 0,1 Hz a 30.000 Hz y una amplitud de 70mV. La microscopía electrónica se realizó en un equipo JEOL de la UdeA.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1 Determinación de la pérdida de masa

En la Figura 1, se observa la pérdida de masa del material de trabajo en contacto con la mezcla de bioetanol a diferentes tiempos de inmersión. Se puede observar que al aumentar la concentración de bioetanol en la mezcla es mayor la pérdida de masa de la probeta, es decir, se aumenta la velocidad de corrosión debido a que al aumentar el contenido de bioetanol en la mezcla, el electrolito se comporta de una forma más agresiva sobre la superficie del acero.

**Figura 1.** Velocidad de corrosión  
**Figure 1.** Corrosion rate



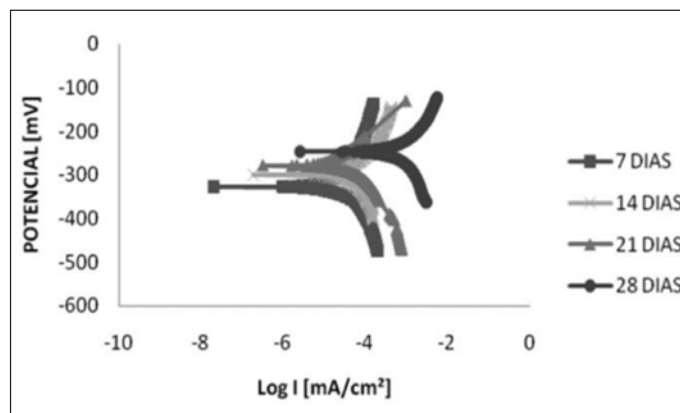
A su vez, la figura muestra una similar tendencia en el comportamiento de las mezclas E5, E10 y E15, donde al inicio de la prueba de gravimetría la velocidad de corrosión fue en aumento hasta cierto tiempo de inmersión, después de este tiempo la velocidad empieza a disminuir y tiende a estabilizarse. Por otro lado, para las mezclas más agresivas E20 y E100, se observaron tres eventos destacables: el primero es un pico pronunciado que representa una velocidad de corrosión elevada respecto a las otras mezclas, seguido de una disminución rápida de la velocidad y un posterior nuevo aumento de la velocidad de corrosión mucho más marcado y rápido para la mezcla E100, donde finalmente se evidencia una disminución precipitada en la pérdida de masa. Los cambios en el comportamiento de la Figura 1, hacen pensar que existe la formación de una película débil sobre la superficie del metal que reduce el área expuesta de la probeta, que podría ser protectora causando que el carácter corrosivo del electrolito sobre el material disminuyera; en el caso de las mezclas E20 y E100, su comportamiento podría deberse a que la capa protectora al estar en contacto con un medio más agresivo, se rompe y permite un nuevo ataque sobre el acero.

#### 3.2 Resultados de las pruebas electroquímicas

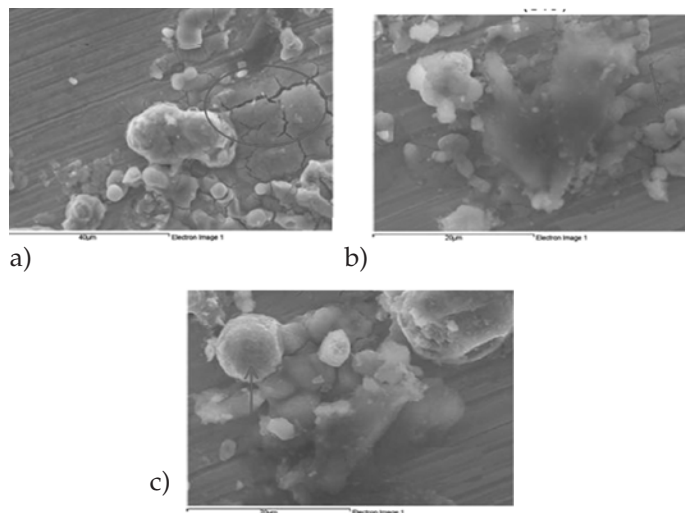
Las pruebas electroquímicas realizadas permitieron observar el comportamiento del acero AISI 1020 cuando este se encuentra expuesto al electrolito. Las pruebas de Tafel mostraron el comportamiento descrito en la figura 2, donde se observó un aumento en el valor de densidad de corriente, es decir, un desplazamiento de las curvas hacia la derecha al aumentar el tiempo de exposición del metal en el electrolito, que hizo evidente el aumento en la velocidad de corrosión. Ahora bien, los valores de potencial tienden a ser más positivos, por tanto el metal se desplaza a una zona más noble, causando su pasivación; permitiendo así, que se forme una capa de óxido de hierro, figura 3.

**Figura 2.** Curvas Tafel mezcla E20 a diferentes tiempos de inmersión.

**Figure 2.** Tafel plot mixture E20 to different immersion times



**Figura 3.** Morfología obtenida por MEB de la superficie del acero AISI 1020, inmerso en bioetanol puro (E100) con un tiempo de inmersión de 28 días, tomando en diferentes zonas. (a) Ruptura de la capa de óxido. (b) Hematita. (c) Magnetita.  
**Figure 3.** Morphology from SEM of the AISI 1020 steel surface immersed in pure bioethanol (E100) at 28 days. (a) Rupture of the oxide layer. (b) Hematite. (c) Magnetite.

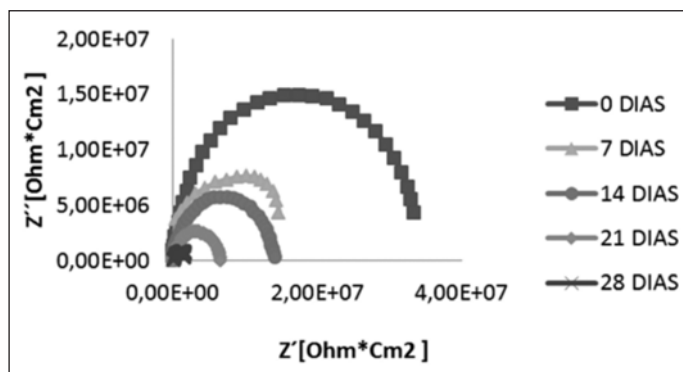


La capa de óxido, se encuentra asociada a los principales productos de corrosión que se presentan en los aceros, tales como magnetita ( $Fe_3O_4$ ) y hematita ( $Fe_2O_3$ ); dicha capa, no genera una disminución considerable en la velocidad de corrosión del sustrato metálico, al ser porosa y poco protectora [10,11]. La formación de la capa pasiva se evidenció de una forma más precisa en las mezclas E20 y E100, debido a que en estas soluciones hay mayor contenido de bioetanol, lo que conlleva un mayor contenido de agua y mayor reducción de oxígeno, lo que facilita la formación de óxidos. El bajo contenido de óxido en las mezclas hace que después de formarse la hematita, está pase a un óxido con menor estabilidad como lo es la magnetita, dejando claro la ruptura de la capa de óxido.

Por otra parte, las curvas de espectroscopia de impedancia electroquímica presentan el mismo comportamiento para todas las mezclas, representadas en la figura 4, donde se observa el comportamiento del acero cuando se encuentra expuesto en mezcla E20. Mediante estas pruebas se observó que al aumentar la concentración de bioetanol en la mezcla, los valores de impedancia se hacen cada vez menores; debido a esto, a medida que se aumenta la concentración de bioetanol en la mezcla, y se aumenta el tiempo de exposición, se incrementa la actividad superficial del material.

**Figura 4.** Diagrama Nyquist mezcla E20 a diferentes tiempos de inmersión.

**Figure 4.** Nyquist Diagram mixture E20 to different immersion times



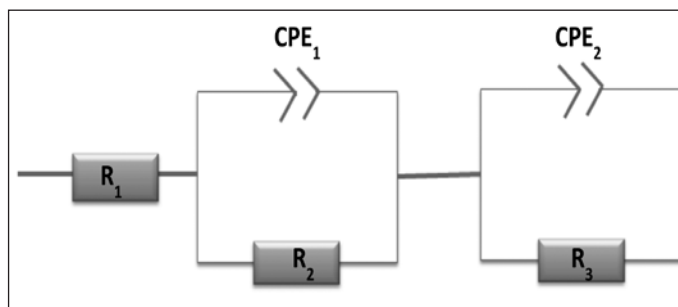
Los diagramas presentan la formación de semicírculos que al aumentar el tiempo disminuyen su diámetro, donde la altura de cada curva representa el valor de la capacitancia, esta disminuye con el incremento de bioetanol en la mezcla y a su vez el sistema a disminuye la resistencia a la transferencia de carga, por tanto al disminuir el diámetro de los domos, el sistema es más corrosivo porque hay mayor transferencia de carga en la interface metal-mezcla, presentando de esta manera un comportamiento electroquímico diferente para cada tiempo y mezcla.

Como se puede observar todos los diagramas de Nyquist presentan la misma tendencia al aumentar el tiempo de inmersión, es decir, a medida que aumenta el tiempo de inmersión los diámetros de los semicírculos disminuyen, o sea, el valor de la resistencia a la polarización disminuye, favoreciendo de esta manera el proceso de corrosión que se presenta al exponer el acero AISI 1020 a las diferentes mezclas de bioetanol.

Partiendo de los resultados obtenidos de las pruebas de Tafel y del comportamiento electroquímico observado en las pruebas EIS, se simuló un circuito para el sistema metal-mezcla para todas las concentraciones (E5, E10, E15, E20 y E100), para el máximo tiempo de inmersión (28 días), como se puede observar en la figura 5.

**Figura 5.** Circuito equivalente para el sistema metal-mezcla (gasolina-bioetanol) expuesto a bioetanol puro (E100) a un tiempo de inmersión de 28 días.

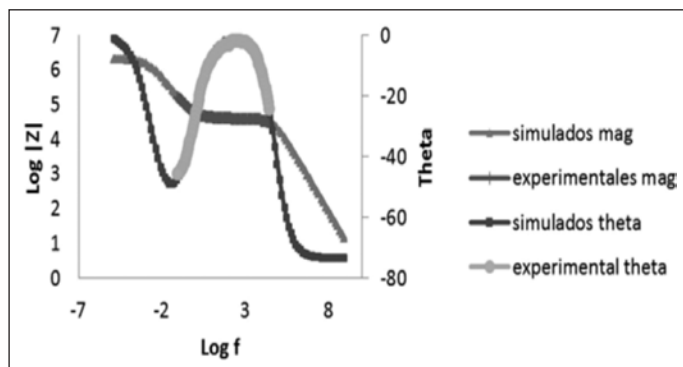
**Figure 5.** Equivalent circuit for gasoline-ethanol system exposed to pure ethanol to immersion time of 28 days



El circuito describe el comportamiento electroquímico que se presentó en el sistema cuando el acero se expuso al electrolito. El circuito consta de una resistencia  $R_1$  que representa la resistencia de la solución, seguida de un  $CPE_1$ , que es la primera constante de fase encontrada en el sistema, originada de la capa formada por la capacitancia de la doble capa, que se encuentra en paralelo con la segunda resistencia  $R_2$ , que es la resistencia que opone la capa óxidos a la transferencia de electrones en sitios selectivos donde se formaron los óxidos, y por último en serie con  $CPE_2$  que está constituida por la capacitancia de la película de óxido y que se encuentra paralelo con la tercera resistencia  $R_3$ , que está dada por la resistencia que ofrece el sistema a la transferencia de carga.

Al variar la concentración de bioetanol en la mezcla, el circuito no cambia debido a que las concentraciones presentaron el mismo comportamiento, es decir, siempre hubo formación de productos de corrosión sobre la superficie del acero, cuando el material estuvo en contacto con la mezcla bioetanol-gasolina.

**Figura 6.** Diagramas de Bode simulados y experimentales en bioetanol puro (E120) a un tiempo de inmersión de 28 días.  
**Figure 6.** Bode diagram for bioethanol pure to immersion time of 28 days



El diagrama de Bode de la figura 6, para el acero en bioetanol puro (E100) con un tiempo de inmersión de 28 días, muestra el comportamiento del acero descrito en el circuito, se pudo observar tres cambios de pendiente considerables, el primero corresponde a la resistencia de la solución donde el acero presenta un ángulo de fase constante. El segundo cambio de pendiente sugiere un cambio de comportamiento de capacitivo a resistivo con un ángulo de fase de aproximadamente  $1^\circ$ , lo que denota la presencia de una capa de óxido no estable y poroso que permite la transferencia de carga en la interfase metal-óxido. La tercera pendiente indica el cambio de comportamiento resistivo a un comportamiento de difusión con un ángulo de fase aproximado de  $45^\circ$ , este comportamiento corresponde a la transferencia de masa de la capa de óxido que se formó en algunos sitios selectivos de la superficie del acero, y por tanto la formación de un segundo producto de corrosión de las mismas características al formado inicialmente pero más inestable [12,13].

#### 4. CONCLUSIONES

- El daño sobre la superficie del material va en incremento al aumentar el tiempo de exposición y el contenido de bioetanol en la mezcla, aunque en la prueba de gravimetría se evidenció una disminución en la velocidad de corrosión por la formación de una capa protectora en sitios selectivos de la superficie del acero, también quedó claro que este óxido no es de carácter protector debido a su inestabilidad y porosidad, lo que corrobora la información obtenida en las pruebas electroquímicas.
- La morfología de daño determinada sobre la superficie del acero AISI 1020, corresponde al fenómeno de corrosión localizada, producto de la presencia de

agua en la mezcla carburante. En el circuito equivalente desarrollado se ajustaron los componentes que hacen parte de la interfase metal-mezcla carburante, donde se demostró que existen dos capacitores que rigen el comportamiento de las especies sobre la superficie del material.

- Los productos de corrosión formados son hematita y magnetita ambos porosos e inestables, aunque al principio de su formación actúan como una película protectora sobre la superficie del acero, después de formados por su inestabilidad permiten que el proceso de corrosión continúe y por tanto continúe el deterioro sobre la superficie del acero.

#### REFERENCIAS

- [1] SEDO. (2009) *etanol.com.es* [Internet] [www.thebioflame.com](http://www.thebioflame.com). Disponible desde: <http://etanol.com.es/index.php/2009/03/10/los-ingenios-en-colombia-apuestan-por-el-etanol/> <http://>
- [2] BIODISOL. (2009) ¿Cuáles son las ventajas y las desventajas de usar etanol en lugar de gasolina? Biocombustibles, bioetanol. Disponible desde: <http://www.biodisol.com/biocombustibles/cuales-son-las-ventajas-y-las-desventajas-de-usar-etanol-en-lugar-de-gasolina-o-nafta-biocombustibles-bioetanol/> [Acceso Enero 2010].
- [3] García, J., y García, J. Biocarburantes Líquidos: Biodiesel y Bioetanol. *Fundación para el conocimiento Madrid*. CEIM. p 405-416. 2006.
- [4] Salomón, R. Etanol, combustible alternativo. *Cubasolar* [on line] Disponible desde: <http://www.cubasolar.cu/biblioteca/energia/Energia29/HTML/articulo07.htm> [Acceso Enero 2010].
- [5] Souza, J.P., Mattos, O.R., Sathler, L., and Takenouti, H. (1987) Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell. *Corrosion Science* [on line], 12(27) , p.1351-1364.
- [6] Goñi, A., Berlanga, C., Fernández, J. (2008) Corrosión bajo tensión de un acero al carbono en mezclas de Bioetanol y Gasolina. Disponible desde: <http://www.gef.es/Congresos/25/PDF/4-12.pdf> [Acceso enero 2010].
- [7] Díaz-Ballote, L., López-Sansores, J., Maldonado-López, L., Garfias-Mesias, L. (2008) Corrosion behavior of aluminum exposed to a biodiesel. Disponible en: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1388248108004980> [Acceso febrero de 2010].

- [8] Jafari, H., Idris, M., Ourdjini, A., Rahimi, H., Ghobadian, B. (2009) Effect of ethanol as gasoline additive on vehicle fuel delivery system corrosion, *Materials and Corrosion*. Disponible en: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.200905459/a>
- [9] American Society for Testing and Materials, *Anual Book ASTM Standars 2004*. ASTM G31-72. Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals.
- [10] K. Xiao. (2008) Corrosion products and formation mechanism during initial stage of atmospheric corrosion of carbon steel. *Journal of Iron and Steel Research, International*. 15, p.42-48.
- [11] American Society for Testing and Materials, *Anual Book ASTM Standars 2010*. ASTM G3-89. Standar Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- [12] Macdonald, J., Barsoukov, E. (2005) *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Second Edition.
- [13] Cottis, R., Turgoose, S. *Electrochemical Impedance and Noise* B.C Syrett, Series Editor.