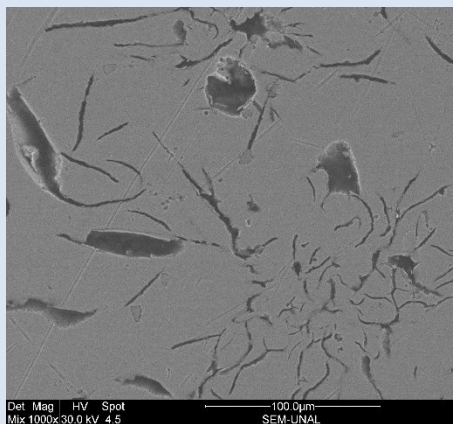


ESTUDIO DE LOS EFECTOS CORROSIVOS DEL DIÉSEL Y BIODIÉSEL SOBRE UNA FUNDICIÓN DE HIERRO GRIS

Ariel Augusto Amaya*, Oscar Edwin Piamba, Jhon Jairo Olaya

Departamento de Ingeniería Mecánica y Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia. Bogotá, Colombia

*e-mail: aaamayaa@unal.edu.co



RESUMEN

La fundición de hierro gris es un material utilizado en la industria de los combustibles por su bajo costo, alta resistencia mecánica y su proceso de manufactura. Presenta resistencia química deficiente por su alta reactividad y propensión a la corrosión. El uso del biodiésel crea retos de compatibilidad para este material, debido a su auto-oxidación y alta higroscopicidad, que actúan como aceleradores de los procesos corrosivos. Dentro de las aplicaciones dadas a este material, existen condiciones de alta temperatura y presión que afectan la interacción con el biodiésel y su proceso de corrosión. Las muestras de fundición de hierro gris fueron sometidas al contacto con biodiésel de palma mediante la técnica de inmersión estática, en condiciones ambientales (18°C) y de ciclos térmicos (Oxidación cíclica entre 18 y 200°C) con la finalidad de cuantificar los efectos corrosivos. El material fue inmerso por un período de 450 horas y se registró su peso periódicamente. Se analizó adicionalmente la superficie del material por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (XRD). Los resultados indicaron mayor velocidad de corrosión sobre la fundición de hierro inmersa en el combustible biodiésel, en comparación al diésel regular. Adicionalmente se observó que los ciclos térmicos aceleran los procesos corrosivos hasta 4 veces con respecto a la temperatura ambiente.

Palabras Claves: Fundición gris, Biodiesel, Corrosión.

STUDY OF THE CORROSIVE EFFECTS OF DIESEL AND BIODIESEL ON GRAY CAST IRON

ABSTRACT

Gray cast iron is a material used in the fuel industry by its low cost, high mechanical strength and its manufacturing process. It has poor chemical resistance due to its high reactivity and susceptibility to corrosion. The use of biodiesel creates challenges of compatibility for this material, due to its oxidation and high hygroscopicity, which act as accelerators of corrosive processes. Within the applications this material has to offer, there are conditions of high temperature and pressure that affect the interaction with biodiesel and its process of corrosion. Gray cast iron samples were subjected to contact with palm biodiesel using the technique of static immersion in ambient conditions (18°C) and thermal cycles (Cyclic oxidation since 18 to 200°C) and the corrosive effects were quantified. The material was immersed for a period of 450 hours and its weight was periodically recorded until the end of the test. The surface of the material was also analyzed by optical microscopy, scanning electron microscopy and x-ray diffraction. The results indicated a greater rate of corrosion on the cast iron for biodiesel fuel compared to regular diesel. In addition, it was observed that the thermal cycles accelerate the corrosive processes up to 4 times with respect to the ambient temperature.

Keywords: Grey Cast, Biodiesel, Corrosion.

1. INTRODUCCIÓN

El biodiésel es un combustible de origen renovable, denominado como éster alquílico de ácidos grasos obtenido de fuentes vegetales o animales [1,2]. Debido a sus características similares al diésel de origen fósil, es usado como combustible complementario en motores de ciclo Otto. En general no requieren cambios importantes a la estructura del motor [3]. Los materiales actualmente usados en la producción y uso de este combustible, son convencionales y adaptados de otros sistemas industriales.

Estudios recientes han reflejado que el biodiésel es más corrosivo en comparación al diésel en condiciones ambientales, para materiales como cobre, bronce, latón, acero al carbono, entre otros. Este comportamiento se asocia principalmente a su alta higroscopicidad, polaridad creciente y auto-oxidación [4]. Adicionalmente se encontró que para el cobre la temperatura del entorno influye sobre los efectos corrosivos y la formación de los productos de corrosión [5].

Las fundiciones grises son ampliamente usadas en la industria por sus ventajas económicas, facilidad de colada, estabilidad dimensional y resistencia mecánica entre otras [6,7], pero su baja resistencia química la hace vulnerable a los procesos corrosivos, afectando su vida útil y aumentando los costos de mantenimiento. En el ciclo de vida del biodiésel este material es usado generalmente en tuberías, autopartes, armazones, carcasas de bombas, soportes, entre otros. Estos elementos están en contacto directo con el combustible soportando cambios de temperatura periódicos propicios para los procesos corrosivos.

Actualmente, para determinar la corrosión por biodiésel es usada la norma ASTM D130. Esta norma se estableció para evaluar la acción por descomposición de derivados de azufre sobre una placa de cobre [8]. Esta prueba consiste en la inmersión de una placa de cobre en la solución a evaluar, durante 3h a 50°C [9]. La corrosión se

evaluaba cualitativamente en función de la pérdida de brillo. Para el caso del biodiésel es la más leve 1A, ya que éste no contiene azufre. Esta norma es limitada para esta aplicación al no contemplar diferencias entre materiales o la fuente del biocombustible [10].

Este estudio tiene como objetivo determinar el comportamiento de la corrosión del biodiésel de palma y el diésel, sobre una fundición de hierro gris en condición de ciclos térmicos. Para alcanzar este objetivo se utilizó la norma ASTM G31-72, que describe el procedimiento y la memoria de cálculo para ensayos de inmersión. El material investigado fue caracterizado por microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, al inicio y final de las pruebas. Se espera que con los resultados obtenidos se aporte en la comprensión de la corrosión de las piezas de fundición gris en biodiésel de palma y diésel a alta temperatura (200°C), hasta ahora no analizado.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Para el desarrollo del experimento se usó como material de investigación una fundición de hierro gris, obtenida de autopartes de motor diésel por su homogeneidad fisicoquímica. Se usaron muestras cuadradas de 2 cm de lado y 0,6 cm de espesor. Las muestras fueron pulidas hasta alcanzar una superficie especular. Se determinó el peso y las dimensiones de las muestras necesarias para calcular el área superficial y el valor inicial del peso para los ensayos de corrosión. Adicionalmente se determinó la densidad media experimental en 7,05 g/cm³ para este tipo de fundición específica. Este valor es similar al reportado en el numeral X1 de la norma ASTM-G1 de 7,2 g/cm³. La composición química de elementos de la fundición fue determinada con la ayuda de un espectrómetro de emisión óptica (Baird-Spectrovac 1000), el cual reportó una concentración de 93,4% de hierro, 3,4% de carbono, 1,6% de silicio (Tabla 1).

Tabla 1. Composición química de la fundición de hierro gris.

Fe	C	Si	Mn	Cr	S	B	Al	P	Sn	Cu	Ti	V	Mo	Zn	Ni	Pb	Mg
93,41	3,45	1,66	0,66	0,06	0,20	0,00	0,01	0,02	0,00	0,39	0,02	0,01	0,04	0,00	0,08	0,00	0,00

Adicionalmente el material evaluado se definió de acuerdo a la Norma ASTM A48M-03 como fundición Clase 30 con predominancia de estructura perlítica, con grafitos (forma alotrópica del carbono libre presente en las fundiciones de hierro) en forma laminar aleatoria tipo A (Figura 1). Asimismo, se observó una distribución homogénea de los grafitos sobre los diferentes ejes del material.

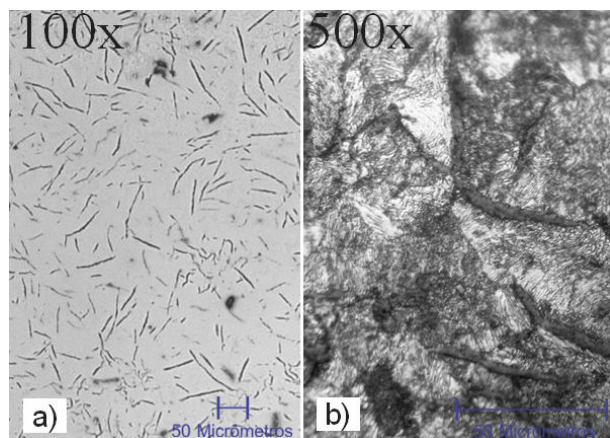


Figura 1. Micrografías de la fundición de hierro gris: a) Grafitos laminares, b) Estructura perlítica.

Esta fundición corresponde a materiales usados en aplicaciones automotrices, específicamente componentes del motor como el bloque, camisas, pistones, entre otros [11,12].

2.2 Medio corrosivo

Como medio corrosivo se usó biodiésel metílico de palma obtenido de una empresa local. El biodiésel usado fue producido, caracterizado y ensayado evitando cambios en la composición por contacto prolongado con la atmosfera (evitando la oxidación del biodiésel), siguiendo las recomendaciones de almacenamiento de la norma ASTM D6751-12 [13]. En la Tabla 2, se encuentran las características generales del biodiésel metílico de palma [14].

2.3 Método experimental.

Los efectos corrosivos del biodiésel de palma sobre la fundición gris fueron evaluados mediante la técnica de pérdida de peso [14]. De acuerdo a la norma ASTM G-31, se determinó analíticamente la velocidad de corrosión en función del peso perdido, la densidad, el área superficial expuesta y el tiempo de exposición. La velocidad de corrosión se determinó en unidades de milésimas de pulgada por año (mpy).

Tabla 2. Propiedades del biodiésel de palma metílico

BIODIÉSEL DE PALMA		
Masa específica a 20°C	g/ml	0,8774
Viscosidad a 40°C	mm ² /s	4,872
Punto de fulgor	°C	163
Punto de Nube	°C	10
Punto de fluidez	°C	0
Corrosión en lámina de cobre		1 ^a
Poder calorífico superior	kJ/kg	41700
Masa molecular	g/mol	284,8

El peso perdido fue registrado con una balanza analítica con precisión de 0,0001 g. Previamente al proceso de pesado, las muestras fueron sometidas a una limpieza por ultrasonido usando tres solventes (Isopropanol, Metil etil cetona y n-Hexano) en intervalos de 6 minutos. El registro fue llevado a cabo periódicamente cada 48 horas aproximadamente.

Para el experimento se plantearon dos tratamientos en función de las condiciones de temperatura: el primero se realizó a temperatura ambiente constante de 18°C para evitar que el combustible alcance el punto de nube y el segundo en ciclos de alta temperatura (Oxidación cíclica – OC). En los dos tratamientos se usaron muestras inmersas en combustible diésel como referencia y se procesaron en conjunto con las muestras inmersas en biodiésel.

El tratamiento a temperatura ambiente fue realizado en recipientes herméticos de vidrio ámbar completamente llenos para evitar interacción del biodiésel con el medio ambiente. Se almacenaron en un contenedor oscuro siguiendo recomendaciones de almacenamiento de la norma ASTM D6751-12 [13]. Para la realización del tratamiento de oxidación cíclica se construyó un horno automático. Éste cuenta con un compartimiento para realizar el calentamiento y otro para realizar el proceso de enfriamiento por convección forzada. La temperatura máxima de ensayo se estableció como 200°C, en función de la capacidad térmica del biodiésel, garantizando la integridad del combustible durante el ensayo. Cada ciclo constó de una etapa de calentamiento de 45 minutos y una de enfriamiento de 30 minutos a 18°C y se estimó el tiempo de la rampa de calentamiento y enfriamiento en 15 minutos, para un tiempo de ciclo de 90

minutos. El experimento constó de 300 ciclos, lo que equivale a 450 horas de ensayo. Cada muestra fue dispuesta en un contenedor independiente y el combustible fue renovado periódicamente para evitar la acumulación de productos de corrosión en el medio.

Las muestras sometidas a los ensayos de corrosión fueron analizadas con ayuda de microscopía óptica para determinar cambios macroscópicos estructurales, microscopía electrónica de barrido para observar las características de la superficie y difracción de rayos X.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados encontrados inicialmente son cualitativos y son obtenidos a partir de la observación de cambios en la superficie por medio de técnicas de microscopía, en segunda instancia se obtuvieron resultados cuantitativos mediante técnicas de difracción de rayos X e inmersión.

3.1 Análisis superficial

Para el análisis superficial se obtuvieron micrografías a 100 aumentos de la superficie de la fundición antes y después de los ensayos. En el tratamiento a temperatura ambiente no se observaron cambios significativos en la forma de los grafitos, a diferencia del tratamiento de oxidación cíclica, donde si se observa variación en el tamaño. Esto indica actividad del carbono presente en la fundición. Este proceso se observó en los dos combustibles, siendo mayor para el caso de biodiésel (Figura 2). Esta reconfiguración de los grafitos se da a temperaturas oscilantes entre 18°C y 200°C. Estas temperaturas son relativamente bajas para el diagrama de fases hierro-carbono pero logran difundir el grafito a regiones cercanas.

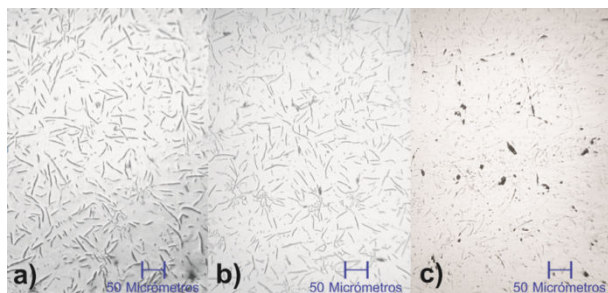


Figura 2. Micrografía de la fundición gris (100x). a) pre-corrosión, b) pos-corrosión diésel, c) pos-corrosión biodiésel.

A partir de microscopía óptica y electrónica de barrido de las muestras sometidas a inmersión se identificaron regiones con defectos superficiales en el tratamiento de oxidación cíclica con biodiésel. Los defectos encontrados tenían una longitud media aproximada de 50 μm . Las imágenes obtenidas por SEM evidenciaron los defectos como aparentes picaduras distribuidas aleatoriamente sobre la superficie. Adicionalmente el análisis mostró que la interfase grafito-matriz metálica puede actuar como lugar de inicio de las zonas de corrosión, debido a que la gran mayoría de las marcas se localizaron sobre y entorno a estos (Figura 3). Una posible respuesta a este comportamiento es que los grafitos actúan como inclusiones, y debido a la diferencia de composición química y al alto potencial existente en la interfase, se observa el inicio de procesos corrosivos sobre la matriz por la interacción con el combustible, que avanzan rápidamente a través de la interfase hasta que los grafitos son desplazados de su posición original. El vacío producido tiene geometrías irregulares que propician el inicio y posterior avance de otros fenómenos corrosivos. También se encontró presencia de escamación de la fundición en la interfase (Figura 4). El tipo de falla de corrosión por picadura ha sido observada en investigaciones bajo condiciones similares de ensayo sobre cobre, bronce y acero [3,5].

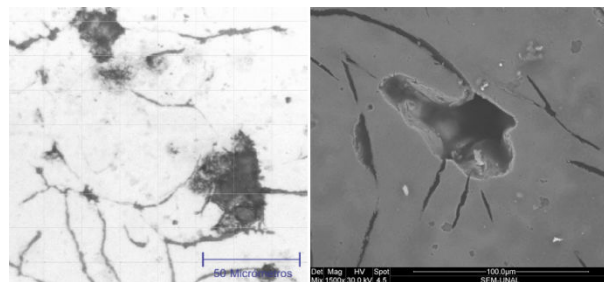


Figura 3. Micrografía de fundición gris OC con biodiésel, a) Microscopía Óptica 500x, b). Morfología por SEM.

Analizando los resultados obtenidos por difracción de rayos X se encontró que el patrón de referencia que corresponde a este material es el 00-001-1262 y 00-016-0653. El primer patrón es del elemento hierro y el segundo de óxido de hierro y presenta picos en los planos (100), (200), (211) y (202) para el óxido. Los resultados de las muestras sumergidas en biodiésel a las dos temperaturas reflejan que no hay cambios aparentes en la estructura cristalina del material (Figura 5). La coincidencia de los planos,

ancho e intensidad de los picos de difracción verifican que las condiciones de temperatura del ensayo no modifican representativamente la estructura cristalina de la matriz de la fundición y la coincidencia con el patrón indica que independientemente del combustible se mantiene la estructura con respecto al material original.

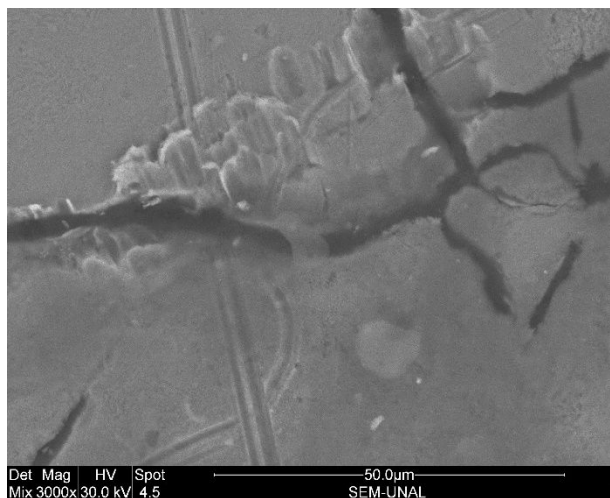


Figura 4. Micrografía de escamación sobre grafitos para OC con biodiésel.

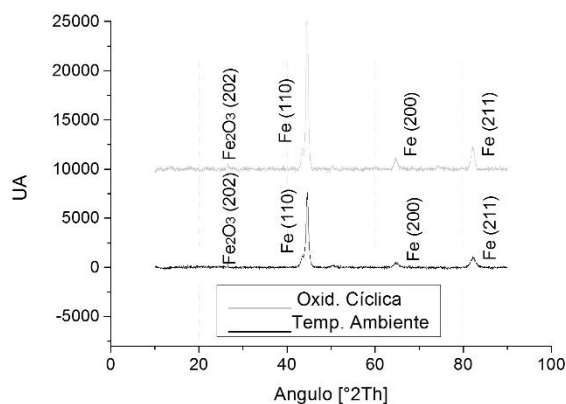


Figura 5. Diagrama de rayos X de la fundición gris inmersa en biodiésel a TA y OC.

El ensayo de pérdida de peso fue determinado, promediando el porcentaje de peso perdido respecto al peso total de cada una de las muestras. La información fue analizada de manera acumulada para determinar el porcentaje de pérdida total en función del tiempo y construir líneas de tendencia para cada uno de los tratamientos. En la Figura 6, se observa que los tratamientos de biodiésel presentan una tendencia creciente constante, en tanto que el

tratamiento con diésel presenta una pendiente mínima, indicando un efecto corrosivo prolongado del biodiésel en comparación al diésel. También se observa que los tratamientos sujetos a cambios de temperatura (Biodiésel OC, Diésel OC), pierden aproximadamente 4 veces mayor masa al compararlos con aquellos realizados a temperatura ambiente estable (Biodiésel TA, Diésel TA). Las muestras inmersas en biodiésel presentan valores de pérdida de masa mayores a las de las muestras inmersas en diésel bajo las dos condiciones de prueba. Este comportamiento puede ser asociado al deterioro progresivo del biodiésel por ser un combustible orgánico e higroscópico, siendo más nocivo en función del tiempo ya que una mayor cantidad de agua promueve la corrosión y desestabiliza químicamente al material. El biodiésel se considera químicamente estable en forma pura, pero tiende a ser más corrosivo durante su almacenamiento, transporte, y uso, debido a su degradación a través de la absorción de humedad, su oxidación microbiana, y otros contaminantes. La contaminación del biodiésel con agua por procesos de condensación se considera uno de los principales factores de la corrosión en los tanques de almacenamiento y ductos. El agua contiene iones corrosivos y promueve el crecimiento microbiano en la solución de combustible biodiésel-diésel y en la interfaz de biodiésel y agua, donde se hidrolizan los ésteres alquílicos y producen ácidos grasos más corrosivos [15,16].

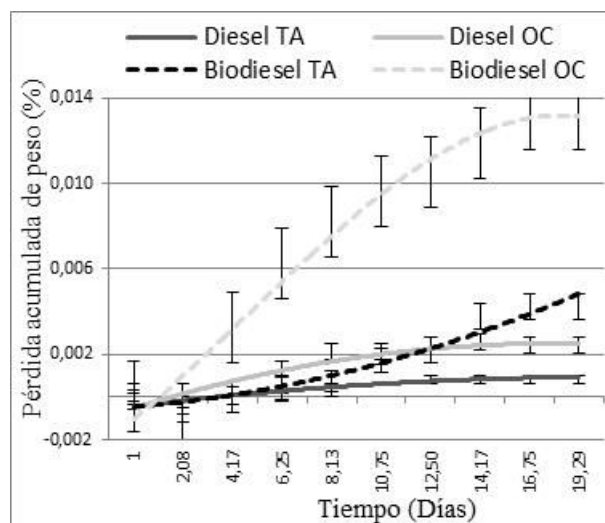


Figura 6. Diagrama de pérdida de peso acumulada de una fundición gris inmersa en combustible diésel y biodiésel.

A partir de los valores de pérdida de peso se determinó la tasa de corrosión para cada uno de los tratamientos. Todos los tratamientos mostraron comportamientos relativamente similares. Inician con aumento de su masa, debido a la estabilización de la interfase combustible sustrato y a la formación de capas de productos de corrosión. Inmediatamente después se presenta un pico máximo posiblemente debido a la pérdida de estas capas y posteriormente una tendencia decreciente tendiendo a la estabilización de los procesos corrosivos. También se observa que inicialmente existe una predominancia de los efectos de la corrosión bajo ensayo cíclico, pero al transcurrir el tiempo el efecto del biodiésel sobre el sustrato toma importancia y prevalece mostrando mayores tasas de corrosión (Figura 7).

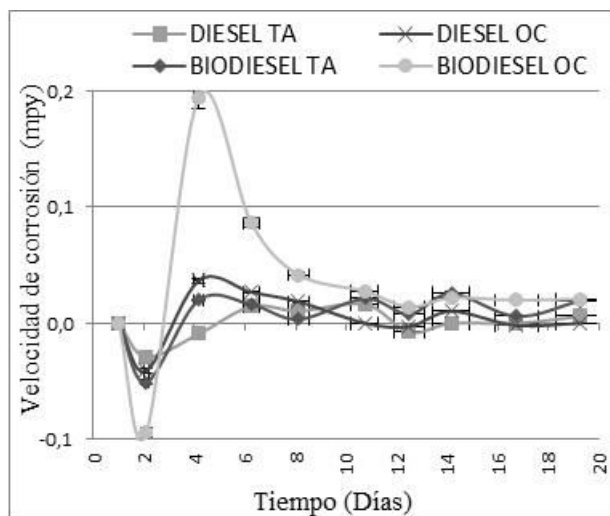


Figura 7. Velocidad de corrosión para la fundición de hierro gris sumergida en combustible diésel y biodiésel.

Los valores obtenidos en la etapa de estabilización varían entre 0,02 y 0,03 mpy para el biodiesel, los cuales son similares a los reportados para biodiésel de palma sobre cobre (0,044 mpy) y bronce (0,018 mpy) [17]. Los valores de velocidad de corrosión para el material sumergido en diésel en la etapa de estabilización variaron entre 0,003 y 0,005, valores éstos similares a los reportados en la literatura de 0,0065 mpy, para materiales usados en autopartes de motores diésel [18]. Se pudo observar que el tratamiento que presentó menor daño fue el diésel a temperatura ambiente y el más afectado fue aquel sumergido en biodiésel y sometido a corrosión cíclica.

4. CONCLUSIONES

Los ensayos de inmersión indican que la resistencia a la corrosión de la fundición de hierro gris es menor cuando entra en contacto prolongado con combustible biodiésel comparado al combustible diésel.

La fundición de hierro gris con grafitos laminares tiende a perder parte de la masa de grafitos al encontrarse en contacto prolongado con el combustible biodiésel por la alta reactividad en la interfase que repercute en la pérdida de material.

Los sustratos sometidos a altas temperaturas tienden a acelerar los procesos corrosivos, efecto que se maximiza cuando es usado el combustible biodiésel en el sistema.

Las muestras presentan velocidades de corrosión mayores sobre la fundición de hierro gris respecto al diésel, y la temperatura tiene un efecto multiplicador de 4 veces más pérdida de masa. El biodiésel al ser orgánico se degrada en función del tiempo y el ambiente, haciéndose potencialmente más corrosivo.

El comportamiento de la velocidad de corrosión para todos los tratamientos inicia con una ganancia de peso que se da en las primeras horas de interacción combustible-metal, posteriormente es abruptamente perdido alcanzando el pico de máxima corrosión debido posiblemente al vencer la resistencia de capas protectoras formadas en la superficie por la interacción inicial y posteriormente decreciendo hasta alcanzar la estabilización. El tratamiento con mayor valor fue para el biodiésel sometido a oxidación cíclica y el menor valor correspondió al diésel a temperatura ambiente.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer el aporte de material de la empresa Ecodiesel de Colombia, el apoyo financiero brindado por la División de Investigación de la sede Bogotá, de la Universidad Nacional de Colombia, a través del proyecto 203010017284 y al soporte dado por Colciencias a través del proyecto 338 de 2011.

6. REFERENCIAS

- [1]. Agarwal A. K., Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engine, Elsevier, 2007, p. 233–271.
- [2]. Demirbas A., Biodiesel: a Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines., London: Springer, 2008.

- [3]. Fazal M. A., Haseeb A. y Masjuki H., «Degradation of automotive materials in palm biodiesel,» *Energy*, n° 40, pp. 76 - 83, 2012.
- [4]. Fazal M. A., Haseeb A. y Masjuki H., «Corrosion mechanism of copper in palm biodiesel,» *Corrosion Science*, vol. 67, pp. 50-59, 02 2013.
- [5]. Haseeb A., Masjuki H. y Fazal M., «Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel,» *Fuel Processing Technology*, vol. 91, pp. 329-334, 2010.
- [6]. Apraiz J., Fundiciones., 6ta ed., España: Dossat Editorial, 1988.
- [7]. ASTM International., Standard Specification for Gray Iron Casting, vol. A48/A48M – 03, USA.: American Society for Testing and Materials, 2008.
- [8]. Norma D130-12, «Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test,» American Society for Testing and Materials, vol. 05.01, p. 10, 2012.
- [9]. Norma D6751 – 12, «Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels,» American Society for Testing and Materials, vol. 05.03, p. 10, 2012.
- [10]. Haseeb A., Fazal M. y Jahirul H., «Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review,» *Fuel*, n° 90, p. 922–931, 2011.
- [11]. ASTM International, Standard Specification for Automotive Gray Iron Castings, vol. A159 – 83 (Reapproved 2011), USA: American Society for Testing and Materials, 2011.
- [12]. ASTM International, Gray, Ductile, and Malleable Iron Castings — Current Capabilities, Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1968.
- [13]. ASTM International, Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate fuel, vol. G1 – 03 (Reapproved 2011), USA: American Society for Testing and Materials, 2013.
- [14]. Piamba O. E., «Estudo do desempenho do grupo motor-gerador alimentado com diferentes misturas diesel-biocombustíveis e avaliação de emissões.,» Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica – Termociências) – Universidade Federal Fluminense, Niteroi., 2009.
- [15]. Wang W., Jenkins P. E. y Ren Z., «Heterogeneous corrosion behaviour of carbon steel in water contaminated biodiesel,» *Corrosion Science*, n° 57, p. 215–219, 2011.
- [16]. Wei W., Jenkins P. E. and Ren Z., "Electrochemical corrosion of carbon steel exposed to biodiesel/simulated seawater mixture,," *Corrosion Science*, vol. 57, p. 215–219, 2012.
- [17]. Fazal M. A., Masjuki H. y Haseeb A., «Corrosion characteristics of copper and leaded bronze in palm biodiesel,» *Fuel Processing Technology*, vol. 91, n° 3, pp. 329-334, 2010.
- [18]. Kaul S., Saxena R., Kumar A., Negi M., Bhatnagar A. y Goyal H., «Corrosion behavior of biodiesel from seed oils of Indian origin on diesel engine parts,» *Fuel Processing Technology*, n° 88, p. 303–307, 2007.