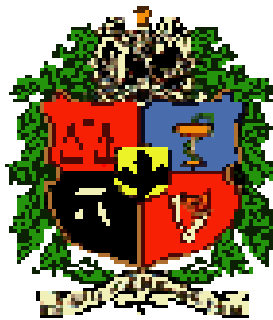


ESTUDIO SOBRE LA INFLUENCIA DEL CROMO EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LOS ACEROS PATINABLES

EKATERINA CASTAÑEDA OSPINA



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE MINAS
Medellín
2009**

**ESTUDIO SOBRE LA INFLUENCIA DEL CROMO EN
LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LOS ACEROS
PATINABLES**

EKATERINA CASTAÑEDA OSPINA

**Trabajo de grado para optar al título de Maestría en Ingeniería de
Materiales y Procesos**

Asesora

M.SC, D.SC, Luz Marina Ocampo Carmona

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
FACULTAD DE MINAS
Medellín
2009**

Nota de aceptación

Profesor Fredy Rafael Pérez, Ph.D
Jurado

Profesor Jhon Jairo Olaya, Ph.D
Jurado

Medellín, agosto 6 de 2009

“Sólo se fracasa cuando se deja de intentar”

Abraham Lincoln (1860)

AGRADECIMIENTOS

A mi amado esposo Robinson por su paciencia, amor y compañía. A mi padre Abel por su comprensión y ayuda. A mi madre Marina y mi hermano Serguei por su apoyo incondicional y en especial por sus palabras.

A la profesora Ana Cecilia Gaviria por su invaluable colaboración y aporte durante la etapa inicial de este proyecto.

Al Ingeniero José Domingo Guerra (TRATAR S.A) por sus valiosos conocimientos, disponibilidad y colaboración en la realización de este trabajo.

Al Ingeniero de Materiales Diego Grisales por su compañía en la parte inicial de este trabajo, al profesor Jorge Calderón, Adriana Valencia e integrantes del grupo de corrosión de la Universidad de Antioquia, por permitirme utilizar sus instalaciones.

Especialmente al profesor Germán A. Pérez Alcázar, Ruby Rodríguez, profesor Jesús Tabares, Yovanni Vélez y demás integrantes del Grupo de Metalurgia Física y Teoría de Transiciones de Fase (GMTF), por los conocimientos ofrecidos y por abrirme su espacio en el departamento de física de la Universidad del Valle.

Al profesor Marco Márquez, Adrian Gómez, Medardo Pérez, Mary Arrubla, Juan David Ospina, Johana Alegría y demás personas de los distintos laboratorios de la Facultad de Minas que me ofrecieron amablemente su ayuda, tiempo y experiencia.

Al profesor Oscar Jaime Restrepo por su constante disponibilidad y ayuda durante la realización de la Maestría.

A mi asesora Luz Marina Ocampo Carmona por sus aportes y apoyo brindado durante este proyecto.

Al profesor Cesar Vinasco por su mediación, orientación y palabras en las últimas semanas de este trabajo

A todas aquellas personas que directa o indirectamente han contribuido al feliz término de este trabajo.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	18
1. OBJETIVOS	19
1.1 OBJETIVO GENERAL	19
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
2. ACEROS PATINABLES	20
2.1 GENERALIDADES	20
2.2 IMPORTANCIA DE LOS ACEROS PATINABLES	23
2.2.1 Importancia Tecnológica	24
2.2.2 Importancia Económica	24
2.2.3 Importancia Ambiental	24
2.3 FACTORES QUE INFLUENCIAN LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA	25
2.3.1 Humedad relativa (HR)	25
2.3.2 Presencia de humedad (lluvia, niebla, rocío)	26
2.3.3 Temperatura	26
2.3.4 Viento	26
2.3.5 Presencia de contaminantes	27
2.3.6 Ciclos húmedos/secos	27
2.3.7 pH del medio	27
2.4 NATURALEZA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA FORMADOS SOBRE LA SUPERFICIE DE UN ACERO	28
2.5 MECANISMO PASIVADOR DE LAS HERRUMBRES EN LOS ACEROS PATINABLES	31
2.6 MICROESTRUCTURA, COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES DE LOS ACEROS PATINABLES	31

2.7	CORROSIÓN DE LOS ACEROS PATINABLES	33
2.8	PRECAUCIONES EN EL DESARROLLO DE APLICACIONES A PARTIR DE ACEROS PATINABLES	36
2.9	INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA	37
2.9.1	INFLUENCIA DEL Cr EN LA FORMACION DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN	38
2.9.2	INFLUENCIA DEL LOS ELEMENTOS DE ALEACION EN LAS HERRUMBRES DE LOS ACEROS	41
2.10	ENSAYOS Y TÉCNICAS UTILIZADAS EN EI ESTUDIO DE LOS ACEROS PATINABLES	42
2.10.1	Ensayos de pérdida de masa	43
2.10.2	Impedancia electroquímica y curvas de polarización	44
2.10.3	Microscopía	44
2.10.4	Difracción de rayos-x (DRX)	45
2.10.5	Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)	46
2.10.6	Espectroscopia Mössbauer (EM)	46
2.10.7	Espectroscopia Raman (ER)	47
3.	MATERIALES Y MÉTODOS	48
3.1	MATERIALES UTILIZADOS	48
3.1.1	Microestructura de los aceros	49
3.1.2	Método Cebelcor	53
3.1.3	Ensayo de pérdidas de masa	55
3.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	55
3.2.1	Microscopias	55
3.2.2	Difracción de Rayos-X	58
3.2.3	Estudio por Mössbauer	58
3.2.4	Espectroscopía por Infrarrojo con transformada de Fourier	59
3.2.5	Espectroscopía Raman	60

4.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	61
4.1	PÉRDIDAS DE MASA	61
4.2	CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS DE HERRUMBRE Y LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN	65
4.2.1	ATMÓSFERA INDUSTRIAL	65
4.2.2	ATMÓSFERA MARINA	78
	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIÓN	90
	BIBLIOGRAFIA	92
	ANEXOS	100

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Fórmula química ideal, color y estructura cristalina de los principales productos de la corrosión atmosférica.	28
Tabla 2. Morfología, distribución dentro de la capa de herrumbre y estabilidad de los principales productos de corrosión atmosférica [22].	29
Tabla 3. Composición típica de los aceros patinables (% en masa)	33
Tabla 4. Solución utilizada para simular en laboratorio las aguas lluvias de diferentes tipos de atmósferas [7, 36]	43
Tabla 5. Composición química de las diferentes aleaciones (porcentaje en peso)*	49
Tabla 6. Errores experimentales para las velocidades de corrosión promedio	64
Tabla 7. Comparación entre los valores de espesor promedio y las velocidades de corrosión de los aceros expuestos en atmósfera industrial durante 180 días	68
Tabla 8. Parámetros de ajuste de los espectros Mössbauer a 300 K de los aceros alto cromo expuestos en atmósfera industrial durante 180 días. Errores estimados de ± 0.01 .	76
Tabla 9. Parámetros de ajuste de los espectros Mössbauer a 300 K de los aceros bajo cromo expuestos en atmósfera industrial durante 180 días. Errores estimados de ± 0.01 .	77
Tabla 10. Comparación entre los valores de espesor promedio y las velocidades de corrosión de los aceros expuestos en atmósfera marina durante 180 días	80
Tabla 11. Parámetros de ajuste de los espectros Mössbauer a 300 K de aceros alto cromo expuestos en atmósfera marina durante 180 días. Errores estimados de ± 0.01 .	88
Tabla 12. Parámetros de ajuste de los espectros Mössbauer a 300 K de aceros bajo cromo expuestos en atmósfera marina durante 180 días. Errores estimados de ± 0.01 .	89

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Lámina de acero al carbono expuesta al medio ambiente	20
Figura 2. Aplicaciones de los aceros patinables	23
Figura 3. Capa de pátina formada en estructura de acero patinable ubicada en Punto Cero en Medellín	32
Figura 4. Tipo de muestra utilizada en el ensayo	48
Figura 5. Imágenes MO de los aceros aCu y aNi	50
Figura 6. Imágenes MO de los aceros aCr con y sin tratamiento térmico	51
Figura 7. Imágenes SEM y análisis químico por EDS de los aceros aCr y bCr con y sin tratamiento térmico (TT)	52
Figura 8. Dispositivo rotatorio según el método CEBELCOR	53
Figura 9. Vista completa del montaje del Ensayo del Cebelcor realizado en la Universidad Nacional de Colombia.	53
Figura 10. Imágenes del microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín	56
Figura 11. Disposición en forma de sánduche de las probetas para ser analizadas por MO, SEM, EDS y RAMAN	57
Figura 12. Difractómetro de rayos X del laboratorio de caracterización de la Universidad Nacional de Colombia	58
Figura 13. Espectrómetro Mössbauer situado en el grupo GMTF del departamento de física de la Universidad del Valle	59
Figura 14. Equipo de espectroscopia infrarrojo ubicado en el laboratorio de biomineralogía de la Universidad Nacional	60
Figura 15. Equipo de espectroscopia Raman del CENM ubicado en la SIU de la Universidad de Antioquia	60

Figura 16. Comportamiento de la velocidad de corrosión para los diferentes aceros en atmósfera marina.	63
Figura 17. Comportamiento de la velocidad de corrosión para los diferentes aceros en atmósfera industrial.	63
Figura 18. Comportamiento de la velocidad de corrosión promedio para los diferentes aceros en tiempos de exposición de 90 y 180 días para atmósfera marina.	64
Figura 19. Comportamiento de la velocidad de corrosión promedio para los diferentes aceros en tiempos de exposición de 90 y 180 días para atmósfera industrial.	64
Figura 20. Imágenes por microscopía óptica de los aceros expuestos en atmósfera industrial durante 180 días	66
Figura 21. Imágenes SEM de los aceros expuestos en atmósfera industrial durante 180 días	67
Figura 22. Imágenes SEM y barrido utilizando la técnica de análisis de línea por EDS para los aceros expuestos en ambiente industrial durante 180 días	69
Figura 23. DRX de los aceros expuestos en atmósfera industrial durante 180 días	70
Figura 24. Espectros de infrarrojo medio para las muestras expuestas en atmósfera industrial durante 180 días.	71
Figura 25. Esquema de la distribución de las muestras observadas al microscopio mediante los espectros Raman	72
Figura 26. Espectros Raman para aceros alto cromo expuestos en atmósfera industrial durante 180 días. a) región roja, b) región negra, c) región amarilla.	73
Figura 27. Espectros Raman de la aleación de bajo cromo expuestos en atmósfera industrial durante 180 días. a) zona roja, b) zona negra, c) zona amarilla.	73
Figura 28. Espectros Raman de los aceros alto cobre expuestos en atmósfera industrial durante 180 días. a) región roja, b) región negra, c) región amarilla.	74

Figura 29. Espectros Raman de los aceros alto níquel expuestos en atmósfera industrial durante 180 días. a) zona roja, b) zona negra, c) zona amarilla	74
Figura 30. Espectro Mössbauer con ajustes de fases para alto cromo a 300 K expuesto en atmósfera industrial durante 180 días.	76
Figura 31. Espectro Mössbauer con ajustes de fases para bajo cromo a 300 K expuesto en atmósfera industrial durante 180 días.	77
Figura 32. Imágenes por microscopía óptica de los aceros expuestos en atmósfera marina durante 180 días	79
Figura 33. Imágenes SEM de los aceros expuestos en atmósfera marina durante 180 días	80
Figura 34. Imágenes SEM y barrido utilizando la técnica de análisis de línea por EDS para los aceros expuestos en ambiente marino durante 180 días	82
Figura 35. DRX de los aceros expuestos en atmósfera marina durante 180 días	83
Figura 36. Espectros de infrarrojo medio para los aceros expuestos en atmósfera marina durante 180 días.	84
Figura 37. Espectros Raman de aceros alto cromo expuestos en atmósfera marina durante 180 días. a) región negra, b) región amarilla, c) región roja.	85
Figura 38. Espectros Raman de aceros bajo cromo expuestos en atmósfera marina durante 180 días. a) zona negra, b) zona amarilla, c) zona roja.	86
Figura 39. Espectros Raman de aceros alto cobre expuestos en atmósfera marina durante 180 días. a) región negra, b) región amarilla, c) región roja.	86
Figura 40. Espectros Raman de aceros alto níquel expuestos en atmósfera marina durante 180 días. a) zona roja, b) zona negra, c) zona amarilla	87
Figura 41. Espectro Mössbauer con ajustes de fases para aceros alto cromo a 300 K expuestos en atmósfera marina durante 180 días.	88
Figura 42. Espectro Mössbauer con ajustes de fases para aceros bajo cromo a 300 K expuestos en atmósfera marina durante 180 días.	89

LISTA DE ANEXOS

Pág.

Anexo A. Ficha técnica de la resina y el endurecedor utilizados en el montaje de las probetas utilizadas en algunas técnicas de caracterización. 101

GLOSARIO

ACEROS PATINABLES: En inglés weathering steels, son aceros de baja aleación a los que se añaden elementos aleantes, en general, en cantidades inferiores al 1%. Estos aceros, además de poseer mayor resistencia mecánica que los aceros al carbono, tienen normalmente mayor resistencia a la corrosión, hasta cuatro o cinco veces. Su resistencia a la corrosión atmosférica depende de la protección dada al metal por una capa de óxido o pátina, que se forma con el tiempo.[1]

CEBELCOR: Sigla utilizada para referirse al Centro Belga de la Corrosión. [2]

REACCIÓN ANÓDICA: Es una reacción de oxidación en la cual los electrones son liberados. En la región anódica se producirá la disolución del metal (corrosión).

REACCIÓN CATÓDICA: Es una reacción de reducción y consiste en el consumo de los electrones generados en la reacción de oxidación.

PÁTINA: Capa fina de óxido de color pardo o verdoso que se forma en el bronce y en otros metales a causa de la humedad.[3]

ABREVIATURAS

Cu: Cobre

Ni: Níquel

Cr: Cromo

Fe: Hierro

Al: Aluminio

MO: Microscopía Óptica

SEM: Microscopia Electrónica de Barrido

EDS: Espectroscopia de Energía Dispersiva

DRX: Difracción de Rayos X

FTIR: Espectroscopia Infrarrojo

ER: Espectroscopia Raman

MS: Espectroscopia Mössbauer

L: Lepidocrocita

G: Goethita

F: Feroxita

H: Hematita

Mh: Maghemita

M: Magnetita

Mx: Compuesto que puede ser Magnetita – M o maghemita - Mh

A: Akaganeita

RESUMEN

El principal interés de este trabajo consiste en estudiar el efecto del cromo en la velocidad de corrosión, morfología y productos de corrosión de aceros de baja aleación. Para tal efecto, se utilizaron aceros con dos contenidos de cromo (0.5% y 1%) y se compararon las características anteriores con las de aceros aleados con cobre (1%) y níquel (1%). Se construyó y se puso en marcha el sistema de corrosión acelerada de inmersión-emersión del tipo Cebelcor, el cual fue utilizado para exponer los aceros objeto de estudio en ambiente tropicales simulados (industrial y marino) por períodos de hasta seis meses. Se realizaron medidas de pérdida de masa para calcular la velocidad de corrosión de los aceros. Las capas de herrumbre fueron caracterizadas y estudiadas por microscopía óptica y electrónica de barrido con EDS, espectroscopias infrarrojo, Mössbauer y Raman, además de difracción de rayos X.

Las medidas de velocidades de corrosión indicaron que mayores contenidos de cromo en el acero proporcionaron un mejor comportamiento en los aceros expuestos durante 180 días. Los aceros alto cromo presentaron valores de velocidad de corrosión muy similares a los obtenidos para alto cobre y alto níquel, lo que indica que en contenidos de cromo inferiores al 1% su efecto no es tan significativo. En general los diferentes aceros presentan menores velocidades de corrosión en atmósfera industrial que en atmósfera marina. En la caracterización de las capas de herrumbre se identificaron para ambiente industrial: lepidocrocita, goethita, hematita y un compuesto M_x (magnetita o maghemita) siendo la lepidocrocita y la goethita los óxidos más abundantes. En atmósfera marina, los compuestos presentes fueron: lepidocrocita, goethita, akaganeita, hematita y el compuesto M_x . Por EDS fueron observadas acumulaciones de cromo en los aceros alto cromo que podrían estar relacionadas con goethita sustituida en el interior de la capa de herrumbre. En los aceros alto cobre y alto níquel el contenido del elemento aleante disminuye desde el sustrato hasta la superficie de la capa de herrumbre.

Palabras Clave: aceros, óxidos de hierro, velocidad de corrosión, Cebelcor.

ABSTRACT

The aim of this study was to assess the effect of chromium in the corrosion rate, morphology and corrosion products of low alloy steels. To this end, two steels were used chromium contents (0.5% and 1%) and compared with the above characteristics of alloy with copper (1%) and nickel (1%). A camera to determine corrosion of steels under accelerated atmospheric conditions was manufactured and implemented accordingly to the method described by Cebelcor. This camera was used to test cyclic immersion and emersion. The steels were exposed under study in simulated tropical environment (industrial and marine) for up to six months. We measure mass loss to calculate the corrosion rate of steels. The rust layers were characterized and studied by optical microscopy, scanning electron microscopy with EDS, X-ray diffraction, and spectrometry with infrared, Mössbauer, or Raman analyses.

Measurement of corrosion rates showed that steels with higher chromium content had better properties in steels exposed for 180 days. The high chromium steel showed corrosion rate values similar to those observed on high copper and high nickel, which suggested that chromium content lower than 1% has no significant effect. Overall, all steels have corrosion rates lower than in the marine environment. In the characterization of the rust layers exposed to the industrial environment, these compounds were identified: lepidocrocite, goethite, hematite, and a compound M_x (magnetite or maghemite), being lepidocrocite and goethite the most abundant oxides. The compounds lepidocrocite, goethite, akaganeite, hematite, and compound M_x were present in the rust layers exposed to the marine environment. On EDS spectrometry, accumulations of chromium in the high and low chromium content steels, that could be related to the substitution of goethite within the rust layers, were observed. In high copper content and high nickel content steels, the amount of the alloying element decreased from the substrate to the surface of the rust layer.

Keywords: weathering steel, low alloy steels, iron oxides, corrosion.

INTRODUCCIÓN

A través de la historia la evolución de los metales y su constante estudio ha sido el impulso para la generación de nuevas tecnologías. Aunque actualmente se hace necesario proponer nuevos materiales que reemplacen y mejoren el uso de ciertos metales, estos no dejarán de existir porque muchas de sus características no han podido ser superadas por otra clase de materiales.

Los aceros patinables han tenido un gran uso durante el último siglo, sus aplicaciones incluyen esculturas, adornos arquitectónicos, puentes, vagones para trenes, viaductos, entre otras. Debido a la formación de una capa de óxido marrón en su superficie, este tipo de acero se auto protege de la corrosión atmosférica, razón por la cual es muy utilizado por arquitectos y artistas permitiendo el ahorro en costos de mantenimiento, pues la superficie no requiere pintura.

Las aplicaciones, propiedades y características de los aceros patinables han sido estudiadas desde los años 30. El efecto que las condiciones ambientales inducen sobre la superficie de este tipo de aceros hace parte de estos estudios, a su vez en años recientes se han desarrollado trabajos donde su objeto de investigación se centra en el efecto de diferentes elementos aleantes en el comportamiento frente a la corrosión de aceros de baja aleación.

En el presente trabajo se construyó y se puso en marcha la cámara de corrosión acelerada en laboratorio del tipo Cebelcor. Además se quiere dar continuidad a uno de los trabajos anteriormente mencionados, estudiando puntualmente la influencia del Cr en la morfología y velocidad de corrosión en ambientes tropicales simulados, realizando comparaciones con los resultados obtenidos en el trabajo de tesis de doctorado de la profesora Luz Marina Ocampo Carmona, quien fue la asesora de esta tesis de maestría. Todo esto con el fin de contribuir al desarrollo de aceros más resistentes a ambientes agresivos.

1. OBJETIVOS

1.1 OBJETIVO GENERAL

Estudiar la influencia del Cr en el desempeño frente a la corrosión y en la formación de herrumbres de los aceros de baja aleación.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Construir el ensayo de corrosión acelerada de inmersión-emersión que simula las atmósferas tropicales.
- Determinar la velocidad de corrosión de las aleaciones de Cr en los ambientes tropicales simulados.
- Comparar la velocidad de corrosión de las aleaciones de Cr con las de Cu y Ni.
- Evaluar el efecto del Cr en la formación de herrumbres de aceros patinables. y compararlo con el efecto del Cu y Ni.
- Comparar el efecto del Cr en la formación de herrumbres de aceros patinables con el del Cu y Ni

2. ACEROS PATINABLES

2.1 GENERALIDADES



Figura 1. Lámina de acero al carbono expuesta al medio ambiente

La enorme expansión de las industrias, el constante crecimiento de las ciudades y el continuo avance de la civilización han contaminado la atmósfera, provocando el deterioro acelerado de los materiales. Entre los materiales metálicos, los aceros son los materiales estructurales más utilizados en diferentes sectores industriales, sin embargo presentan una fuerte tendencia a corroerse debido a la acción química y electroquímica con el ambiente (ver figura 1). Se estima que entre el 10 y 12% de la producción mundial de aceros se pierde completamente cada año por causa de la corrosión.

Los problemas de la corrosión han acompañado al hombre a lo largo de su existencia. Desde el trabajo pionero de Ulich en 1949 sobre los costos de la corrosión en los Estados Unidos [4] se han realizado varios estudios concluyentes que muestran el significado económico de la corrosión. Como característica común se ha encontrado que los costos de la corrosión varían entre el 1.0 y 5.0% del Producto Interno Bruto (PIB) de los países y que a mayor desarrollo tecnológico del país mayores son las pérdidas por la corrosión. Un estudio sobre los costos de la corrosión en los Estados Unidos, realizado por la Administración

Federal de Carreteras (FHWA) y la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión (NACE) y terminado en 2002, permitió mostrar que estos costos constituyeron el 3.1% del PIB (\approx 276 billones de dólares). En cuanto que en Colombia, un estudio realizado en 1995 por varias universidades y publicado en 1999 [5], mostró que estos costos representan aproximadamente el 1.21 % del PIB de Colombia (\approx un billón de pesos). Además de la importancia económica, la corrosión tiene importancia social y tecnológica. Importancia social debido al número de accidentes provocados por la corrosión. Importancia tecnológica ya que cada vez se hace más difícil obtener el hierro de la naturaleza para la elaboración de los diferentes aceros.

El conocimiento del comportamiento anticorrosivo de los diferentes aceros es de gran importancia económica y tecnológica, principalmente para las compañías siderúrgicas. Entre los aceros, existen los aceros conocidos como patinables, de baja aleación o auto protectores, los cuales son de interés especial en la ingeniería civil para la construcción de puentes.

El surgimiento de los aceros patinables se dio en Estados Unidos en los años 30s, en respuesta a la demanda de aceros con mayor resistencia que el acero estructural ASTM A-7, muy popular en ese tiempo por su aplicación en vagones de ferrocarril. Estos aceros contenían además de cobre, cantidades variables de Ni, Cr y otros elementos para alcanzar sus altos niveles de resistencia, llegando a ser la base para la especificación ASTM A 242, conocidos como aceros HSLA (High strength low alloy), de los cuales los dos más antiguos son el CORTEN (corrosión-tensión) y el Mayari R (Bethlehem steel) [6 -7].

Los aceros patinables tienen la propiedad de formar una capa adherente, compacta y densa conocida como “pátina”, la cual, una vez formada, permite disminuir la velocidad de corrosión. Además de las ventajas mencionadas anteriormente, los aceros patinables presentan una buena soldabilidad y trabajo

en frío y en caliente similar a la de los aceros sin alear, lo que permite obtener piezas metálicas con menor consumo de materiales y de energía, tanto para su fabricación como para su desplazamiento. Sin embargo, la presencia de los elementos aleantes hace que las dificultades y costos del conformado sean un poco mayores, pero esos costos son menores que los asociados con la necesidad de la pintura y mantenimiento de los aceros al carbono. Los resultados de los trabajos de Larrabee y Coburn en 1961, Horton en 1964 y otros autores [8-13] permitieron mostrar que los elementos de aleación que presentan mayor influencia en la resistencia a la corrosión de los aceros autoprotectores son: Cu, Ni, Cr y P, siendo el Cu, el principal elemento responsable por las bajas velocidades de corrosión encontradas.

La búsqueda de nuevas formulaciones de aceros autoprotectores que prometan un buen desempeño en ambientes marinos y/o industriales de alta agresividad ha sido tema de permanente investigación en los países asiáticos como lo muestran numerosos trabajos publicados [14-21]. La mayoría de esos países abarcan atmósferas de países australes y los resultados de esos estudios no pueden extrapolarse adecuadamente a las atmósferas tropicales. Desde hace algunos años, países con áreas tropicales como Colombia y Brasil han incursionado en el estudio del comportamiento de los aceros patinables en sus territorios. Dichos estudios han sido motivados por las empresas que producen este tipo de aceros y por universidades interesadas en el desarrollo de nuevos materiales. Recientemente, el laboratorio de Corrosión Manoel de Castro de la Universidad Federal de Río de Janeiro en Brasil evaluó la influencia del Cu y Ni en la cinética de corrosión del acero patinable, dando origen a una tesis de doctoral y a algunas de esas publicaciones [22-30].

Los factores ambientales son otros de los temas de interés referentes a los aceros patinables debido a que ocasionan la corrosión atmosférica afectando directamente a este tipo de materiales. Estos aceros al entrar en contacto con

distintos elementos climáticos [22] como la temperatura, la presencia de contaminantes en el ambiente y la humedad, presentan una mayor tendencia a corroerse. Por esta razón los aceros patinables han sido diseñados para exponerse directamente al contacto con la atmósfera y son utilizados en innumerables aplicaciones estructurales, como puentes, vagones de trenes, esculturas, entre otros (ver figura 2).



Figura 2. Aplicaciones de los aceros patinables

2.2 IMPORTANCIA DE LOS ACEROS PATINABLES

La corrosión de metales ha sido objeto de estudio desde hace décadas. Los altos costos generados por las enormes cantidades de materiales metálicos deteriorados por efecto de algún tipo de corrosión, han despertado el interés económico de los grandes empresarios y en consecuencia se ha llevado este motivo a la comunidad científica para generar nuevos materiales y tecnologías.

Además de ser un tema que ataca innumerable cantidad de países en la actualidad colombiana se presentan las siguientes tres características:

2.2.1 Importancia Tecnológica

La generación de conocimientos sobre la influencia de los elementos de aleación contribuye al estudio y posterior desarrollo de aceros más resistentes a la corrosión en ambientes tropicales.

2.2.2 Importancia Económica

La magnitud de las cifras que se gastan por problemas ocasionados por la corrosión de estructuras de aceros es enorme. Estudios que contribuyan a la disminución de este problema representan ahorros significativos en dinero, materiales y trabajo, los cuales permiten menor consumo de materiales y energía, tanto para la fabricación como para su desplazamiento y puesta en funcionamiento.

2.2.3 Importancia Ambiental

En los últimos años se ha dado una gran atención a los problemas que presenta la corrosión metálica, provocados por el progresivo deterioro del medio ambiente. La mayoría de los estudios se han concentrado en la relación que la contaminación del medio ambiente ejerce sobre la corrosión. En cambio, se ha dedicado menos atención a la relación inversa, el efecto que la corrosión tiene sobre el medio ambiente. Esto podría ser debido a que la acción de la corrosión sobre este último suele presentarse de una manera menos general, con efectos más puntuales, tanto en su localización como en el tiempo, si bien casi siempre revestidos de gravedad. Los aceros patinables (motivo de este trabajo) presentan una menor

velocidad de corrosión, además no requieren el uso de pinturas y sistemas de protección contaminantes al medio ambiente.

En términos generales de los tipos de corrosión conocidos, la corrosión atmosférica es la principal fuente de deterioro en materiales metálicos por lo tanto es importante continuar realizando estudios que presenten materiales alternativos que reduzcan el impacto ambiental ocasionado por el deterioro permanente de metales, disminuyan así los costos por consumos innecesarios y favorezcan la continuidad y el desarrollo de la comunidad científica colombiana.

2.3 FACTORES QUE INFLUENCIAN LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

Los aceros estructurales, cuando se exponen a la atmósfera, presentan una fuerte tendencia a corroerse, debido a la presencia de algunos factores, entre ellos: humedad relativa, presencia de humedad (lluvia, rocío, niebla) y contaminantes (cloruro, sulfato, material particulado) en la superficie del acero, presencia de ciclos húmedos y secos, pH del medio, velocidad del viento y naturaleza de los productos de corrosión formados sobre una superficie metálica.

2.3.1 Humedad relativa (HR)

Consiste en la relación entre el nivel de vapor de agua encontrado en el aire y el nivel máximo que puede contenerse en este aire a la misma temperatura. Para que la corrosión sea significativa existe un valor de humedad relativa crítica (HRC), que depende del tipo de contaminante, rugosidad y de la presencia de material particulado en la capa inferior metálica.

2.3.2 Presencia de humedad (lluvia, niebla, rocío)

La humedad en la superficie metálica puede estar en forma de lluvia, niebla o rocío. De estos tres, el más común es la lluvia, que facilita la adsorción de contaminantes e influye en el pH de la película del electrolito que ha cubierto la superficie metálica. Por otra parte, la lluvia limpia los contaminantes solubles salinos (cloruros y sulfatos) en la superficie del acero, disminuyendo, así, la acción de ellos. La niebla presenta un efecto más severo que la lluvia, por lo tanto, lleva especies hasta la superficie metálica sin posibilidades de lixiviarlas. Por otra parte, la formación del rocío sucede cuando la temperatura de la superficie metálica está por debajo de la temperatura de la atmósfera, provocando la condensación. Por lo tanto, depende del HR del aire y del cambio de la temperatura. Cuando existen contaminantes en la superficie, el rocío aumenta la velocidad de corrosión

2.3.3 Temperatura

El efecto de la temperatura es indirecto, afectando la humedad relativa, el punto de rocío, el tiempo de superficie húmeda, la concentración de oxígeno disuelto en el agua y la velocidad de las reacciones electroquímicas. Un aumento de la temperatura puede provocar un aumento de la conductividad del electrolito, cuando en la superficie están presentes contaminantes solubles salinos. Sin embargo, puede retrasar la corrosión porque disminuye la solubilidad del oxígeno en el agua. Todos estos factores terminan por afectar las características de los productos de corrosión.

2.3.4 Viento

Su efecto es indirecto, afecta el tiempo de secado, transporte de material particulado y transporte de los agentes contaminantes en la superficie metálica.

2.3.5 Presencia de contaminantes

Entre los contaminantes, han merecido una mayor atención por su efecto más acentuado, los contaminantes salinos solubles (SO_2 y NaCl) y, en una proporción menor, el material particulado y las sustancias sólidas metálicas. Los contaminantes solubles salinos afectan especialmente la velocidad de la corrosión y el tipo de producto de la corrosión. El SO_2 está presente en atmósferas industriales y el NaCl en atmósferas marinas. Los cloruros son generalmente más corrosivos que los sulfatos. Los cloruros conducen a la formación de productos de corrosión menos compactos y adherentes que los sulfatos, como la lepidocrocita, la magnetita y la akaganeita. Mientras que los sulfatos favorecen la formación de lepidocrocita y de goethita.

2.3.6 Ciclos húmedos/secos

Los ciclos húmedos y secos resultan de la fluctuación de la temperatura entre el día y la noche. Debido a la variación en el espesor de la capa del electrolito en el acero, la tasa de reducción de oxígeno varía periódicamente, lo que da lugar a una variación periódica del potencial de corrosión. En el caso de los aceros autoprotectores, los ciclos húmedos/secos ejercen una influencia positiva, sobre todo en la formación de la pátina protectora.

2.3.7 pH del medio

Afecta las reacciones implicadas en el proceso corrosivo y, por lo tanto, el tipo de producto de la corrosión formada. Para los valores entre 4 y 10, la tasa de corrosión es independiente del pH y depende de la rapidez con que el oxígeno se difunde en la superficie metálica.

2.4 NATURALEZA DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN ATMOSFÉRICA FORMADOS SOBRE LA SUPERFICIE DE UN ACERO

La corrosión atmosférica favorece en la superficie de los aceros, la producción de capas de diferentes tipos de herrumbre. Estas consisten en óxidos de hierro, hidróxidos y oxihidróxidos de color marrón – naranja, presentando fases amorfas o cristalinas. Las tablas 1 y 2, muestran los principales productos de la corrosión atmosférica.

Tabla 1. Fórmula química ideal, color y estructura cristalina de los principales productos de la corrosión atmosférica.

Productos de corrosión	Fórmula química ideal	Color*	Estructura cristalina
Lepidocrocita	γ - FeOOH	Naranja [31] Naranja moderado [32]	Ortorrómbica [31]
Goethita	α - FeOOH	Marrón-amarillo fuerte [31,32]	Ortorrómbica [31]
Magnetita	Fe ₃ O ₄	Negra [31]	Cúbica [31]
Maghemita	γ - Fe ₂ O ₃	Marrón-enrojecido [31] Marrón-amarillo oscuro [32]	Cúbica [31]
Akaganeita	β - FeOOH	Marrón-amarillo [31] Marrón fuerte [32]	Tetragonal [31]
Feroxita	δ '-FeOOH	Marrón-amarillo [33] Marrón fuerte [32] Marrón-enrojecido oscuro [31]	Hexagonal de corto alcance [34]
Hematita	α - Fe ₂ O ₃	Roja [28] Marrón-enrojecido [32]	Hexagonal [31]

*Variaciones en el tamaño de las partículas y la morfología, como también sustituciones con cationes pueden provocar variaciones en el color de los óxidos de hierro, como por ejemplo, agregados cristalinos de goethita y hematita pueden aparecer de color marrón oscuro o negro. La hematita roja puede ser convertida en hematita púrpura cuando el tamaño aumenta debido al crecimiento presentado a temperaturas por encima de 800°C.[22]

Tabla 2. Morfología, distribución dentro de la capa de herrumbre y estabilidad de los principales productos de corrosión atmosférica [22].

Productos de la corrosión	Morfología	Distribución dentro de la capa de herrumbre	Estabilidad
Lepidocrocita	Presenta formas muy arenosas del tipo “fluorescencias laminares” [31], en forma de regiones achatadas. Puede también estar en forma de estructuras fibrosas o micáceas, diamantes y cúbicas. Los cristales presentan tamaños de 0,5 a 1,0 μm , largo de 0,1 a 0,2 μm y espesor < 0,1 μm .	Se encuentra en la capa externa	Presenta una cinética de reacción rápida. Se forma en medios aireados. Es el primer óxido a formarse en las atmósferas rural, industrial y marina. La lepidocrocita envejecida se puede transformar en goethita. Por el calentamiento seco, puede transformarse en maghemita y después en hematita.
Goethita	Presenta varias formas y una amplia distribución de tamaño de partículas desde tamaños nanométricos. Generalmente, se forma en agregados cristalinos densos. La goethita semicristalina está asociada con formaciones globulares del tipo “bolas de algodón”, que son estructuras más cerradas [29]. La goethita cristalina está asociada con estructuras acirculares, que en un tipo de estructura más irregular y abierta, presenta tamaños que varían de una centena de nm a varias μm . Los cristales macroscópicos de goethita natural pueden tener aun varios mm en longitud. Otras formas posibles son cubos, bipirámides y bastones duplos.	La goethita es formada preferencialmente en la capa interna de los aceros.	Es uno de los óxidos más estables a temperatura ambiente. Predomina principalmente, en ambientes tropicales y con un contenido significativo de SO_2 . Al aumentar la concentración de SO_2 en la atmósfera aumenta la relación goethita / lepidocrocita en la capa de herrumbre interna. Es el producto final del envejecimiento de otros óxidos de hierro. Por el calentamiento seco, se puede transformar en hematita. Puede presentarse también como goethita superparamagnética.
Magnetita	En la forma de productos coniformes o partículas brillantes de forma poligonal (octaedros y dodecaedros rómbicos). Otras formas posibles son esferas y cubos.	Está localizada en la capa interna, cerca del sustrato, en forma de pequeñas islas.	Es un producto típico de atmósferas marinas. Se forma debido al acceso restringido de oxígeno y su presencia está asociada con una baja eficiencia protectora de la capa de herrumbre, ya que es un óxido conductor. Es más estable en ambientes alcalinos sobre condiciones reductoras.

Tabla 2. (continuación) Morfología, distribución dentro de la capa de herrumbre y estabilidad de los principales productos de corrosión atmosférica [22].

Productos de la corrosión	Morfología	Distribución dentro de la capa de herrumbre	Estabilidad
Maghemita	Usualmente es formada por la transformación del estado sólido, a partir de otros óxidos de hierro y, casi siempre adopta la forma de su precursor. Las formas más comunes son cubos, placas y agujas.	Igual a la magnetita. Está localizada en la capa interna del sustrato en forma de pequeñas islas.	Producto típico de atmósferas marinas. Es isoestructural con la magnetita. Puede formarse por la oxidación de magnetita, deshidratación de lepidocrocita o por calentamiento de otros óxidos de hierro. Presenta estructura espinela, la cual es poco encontrada en la naturaleza
Akaganeita	Presenta dos morfologías básicas: agujas y balones. Sus cristales, raramente, son mayores de 500 nm. Ambas formas presentan una distribución pequeña de tamaños de partículas.	Generalmente está localizada en la capa externa de los productos de corrosión.	Es un producto típico de atmósferas marinas. Se forma en presencia de haluros (Cl ⁻ e F ⁻), con baja estabilidad, sólo es estable en pH bajos. Se transforma en goethita o magnetita a valores de pH elevados [36]. Raramente es encontrada como mineral. La descomposición a seco de ella comienza a 150°C, convirtiéndose completamente en hematita.
Feroxita	Generalmente se encuentra en forma de partículas pequeñas y de poca cristalinidad. La estructura básica es similar a la de la hematita. Está asociada con formaciones del tipo “flor” [37,38]. Presenta estructuras acirculares, esféricas o hexagonales [34]. Generalmente es encontrada con sus dos formas polimorfas, goethita y lepidocrocita.	Está localizada en la capa interna de los aceros patinables de manera homogénea [34, 39, 40]. En el acero al carbono se presenta como una estructura heterogénea y quebradiza.	Existen dos formas: δ' -FeOOH que es natural e δ -FeOOH que es sintética. δ' -FeOOH es inestable y se transforma en goethita [33]. Si la deshidratación toma lugar en estado seco a 500°C, su producto final es hematita.
Hematita	Las formas más comunes son rombos, placas hexagonales. Cuando ella es sintética puede adoptar varias formas (placas, balones, agujas, esferas, elipsoides, estrellas, cubos)	Generalmente está localizada en la capa externa de los aceros	Es el óxido más estable. Es estable en una franja grande de pH bajo condiciones oxidantes [31]

2.5 MECANISMO PASIVADOR DE LAS HERRUMBRES EN LOS ACEROS PATINABLES

Investigaciones realizadas sobre las propiedades físico-químicas de las capas de óxido formadas en diferentes condiciones de corrosión natural y artificial para varios aceros producidos en Italia en la década del 70, determinaron el comportamiento de estos aceros en ambientes urbano-industriales. El mecanismo de autoprotección está dividido en dos: un efecto de “barrera cinética” y un efecto intrínseco [6].

El efecto de “barrera cinética” se forma debido al óxido superficial que tiene tres funciones de barrera: la barrera de transporte electrónico (barrera óhmica), la absorción de electrolitos acuosos (barrera hidrofóbica) y el transporte de oxígeno (barrera de difusión).

El efecto intrínseco que puede ser atribuido al sustrato metálico, consiste en el mejoramiento de la resistencia a la corrosión en la intercara metal-óxido en términos termodinámicos (especialmente relacionados con el Cu y en menor extensión con el Ni) y también cinéticos (relacionados con el Cr, P y Cu).

2.6 MICROESTRUCTURA, COMPOSICIÓN Y PROPIEDADES DE LOS ACEROS PATINABLES

Los aceros patinables tienen microestructuras ferrítico-perlíticas y obtienen su aumento de resistencia principalmente por medio de elementos de solución sólida. Presentan en su composición elementos aleantes (Cu, Ni, P, Cr, entre otros) en cantidades inferiores al 1% cada uno [1]. La resistencia a la corrosión atmosférica depende de la protección dada al metal debido a la formación de una capa de óxido adherente, compacta y estable, conocida como “pátina”, que disminuye la velocidad de corrosión, confiriéndole protección ante la agresividad del ambiente.



Figura 3. Capa de pátina formada en estructura de acero patinable ubicada en Punto Cero en Medellín

La herrumbre que se forma sobre este tipo de aceros cuando son expuestos a atmósferas no marinas, sin pintura u otra capa anticorrosiva, en general, se vuelve progresivamente protectora, formando sobre el metal un revestimiento denso y adherente que frena la corrosión hasta suprimirla y preserva la integridad estructural del metal (ver figura 3). En el trabajo realizado por Hernández [6] encontró, comparando un acero débilmente aleado (patinable) con un acero al carbono ordinario, en presencia de 3 atmósferas típicas: industrial, semi-rural y marina, que de manera general, se considera la resistencia a la corrosión atmosférica de los aceros patinables de 4 a 5 veces la de los aceros ordinarios al carbono y de 2 a 3 veces la de un acero que contenga cobre.

La ventaja de prescindir del mantenimiento rutinario hace de estos aceros una solución excelente para estructuras en lugares remotos como torres eléctricas en montañas, estructuras, edificios o puentes en general. Estos aceros pertenecen a la familia de los denominados Aceros de Alta Resistencia y Baja Aleación (High

Strength and Low Alloy), caracterizados por un valor alto del límite mínimo de fluencia (350MPa o superior), acompañados de una resistencia a la corrosión atmosférica superior a la del acero al carbono o al cobre y poseen, bajo ciertas precauciones, una soldabilidad comparable con la de los aceros estructurales tradicionalmente utilizados. Valores altos del límite elástico permiten el diseño de estructuras más esbeltas y economizar en peso propio. Existen diferentes aplicaciones para este tipo de aceros, solo mencionando dos de ellas se tienen las estructuras de camiones recolectores de basura que permiten una mayor capacidad de transporte y la utilización en plumas de grúas móviles mejorando la capacidad de levante.

En Norteamérica los aceros patinables son conocidos con el nombre de CORTEN, sigla de las palabras corrosión – tensión. Existen comercialmente dos tipos de aceros CORTEN, el CORTEN A (con contenido de P) equivalente al acero ASTM A242 y el CORTEN B equivalente al acero ASTM A588. Sobre condiciones normales el ASTM A242 presenta mejor resistencia a la corrosión que el acero ASTM A588. En la Tabla 3 se presenta la composición típica de estos dos tipos de aceros.

Tabla 3. Composición típica de los aceros patinables (% en masa)

Acero	% C	% Si	% Mn	% P	% S	% Cu	% Cr	% Ni	% Fe
ASTM A242	<0,12	0,25 - 0,75	0,20 - 0,50	0,07-0,15	<0,05	0,25 -0,75	0,30 -1,30	<0,65	Balance
ASTM A588	0,14	0,77	1,06	0,06	0,032	< 0,20	0,55	0,32	Balance

2.7 CORROSIÓN DE LOS ACEROS PATINABLES

El tipo de película de óxido, la rapidez con que se forma y su color están determinados por la cantidad y naturaleza de los elementos aleantes presentes, por el grado de contaminación de la atmósfera y por la frecuencia con que la superficie es humedecida por las lluvias o por el rocío y secada por el viento o el

sol. El proceso se acelera y el óxido formado torna un tono más oscuro en atmósferas industriales que tengan una elevada contaminación. En atmósfera rural el desarrollo del óxido se formará lentamente y su tonalidad será más clara. El tiempo necesario para la formación del óxido dependerá del medio ambiente en el que se forme. El color pátina cambia del característico color herrumbre, a un color naranja y luego a un púrpura oscuro con diferentes matices, Además, esta capa de herrumbre es auto-regenerable y preserva su integridad sin problemas de conservación [6].

Por todo lo anterior, el acero al carbono sin protección se corroe con relativa rapidez en atmósferas urbanas, industriales y marinas, y con baja velocidad en ambientes rurales no contaminados. En una atmósfera limpia y seca la superficie del acero se oxida por vía química cubriéndose de una fina película de óxidos ferrosos-férricos. En presencia de humedad pueden formarse oxihidróxidos por vía electroquímica [41,42].

La influencia de la adición de pequeñas cantidades de aleantes al acero en el comportamiento anticorrosivo fue identificada en los E.U. al inicio de los años 30 y desde entonces vienen siendo utilizados. La corrosión atmosférica de los aceros autoprotectores sucede en su estado inicial de manera similar a la corrosión del acero al carbono. Sin embargo, disminuye considerablemente a medida que aumenta el tiempo de exposición. La formación de la "pátina", depende de la composición química del acero, de la presencia de los ciclos de humectación y secado, del pH y composición del agua lluvia, de los contaminantes atmosféricos y del tiempo de exposición.

La pátina es de naturaleza "dúplex", constituida por dos subcapas, una interna y otra externa. La interna es adherente y compacta y está compuesta por goethita de baja cristalinidad y en menor cantidad de hematita. La capa externa es porosa y fracturada y está compuesta principalmente por lepidocrocita cristalina.

Uno de los principales problemas que se tienen con los aceros autoprotectores, es su limitado uso en ambientes marinos o industriales de elevada agresividad. En dichas atmósferas los aceros autoprotectores se corroen con la misma velocidad que los aceros al carbono, teniendo que ser igualmente protegidos con pinturas u otros recubrimientos, perdiéndose de ésta manera la ventaja que se tiene frente al acero al carbono. La disminución de la resistencia a la corrosión de los aceros autoprotectores en atmósferas marinas o industriales altamente contaminadas, se debe a que en dichas atmósferas estos materiales no desarrollan la pátina protectora ya que la herrumbre formada está constituida por productos de corrosión más cristalinos y aglomerados de mayor tamaño que limitan la estructuración de la pátina [13].

En la actualidad, la búsqueda de nuevas formulaciones de aceros autoprotectores que prometan un buen desempeño en ambientes marinos y/o industriales es tema de permanente investigación en los países asiáticos, como lo muestran trabajos publicados en los últimos años [18, 20, 21]. En Japón, por ejemplo se ha evaluado la influencia del Ni en aceros autoprotectores especialmente formulados para grandes estructuras tales como puentes expuestos a ambientes marinos [16-18]. En países como China y Taiwan han evaluado también la influencia del contenido de Cr en el acero patinable para ambientes similares [18] constituida por los productos de corrosión formados en las etapas iniciales de corrosión y al enriquecimiento de la superficie del acero en contacto con la pátina con sus elementos de aleación, debido a la disolución selectiva del hierro en la matriz. El enriquecimiento superficial con los elementos de aleación puede proporcionar una protección al acero a través del ennoblecimiento de la superficie.

2.8 PRECAUCIONES EN EL DESARROLLO DE APLICACIONES A PARTIR DE ACEROS PATINABLES

Para que la pátina protectora pueda desarrollarse y tener un desempeño satisfactorio, deben tomarse ciertas precauciones: la estructura no debe tener intersticios o cavidades en los cuales se pueda retener agua. En estas cavidades, la corrosión progresa sin que el acero alcance a formar la capa de pátina. El acero debe ser tratado con cuidado como si hubiera recibido antes una primera capa de pintura, evitar aceite, grasa, salpicaduras de cemento, cal o lodo y especialmente las sustancias que se utilicen para retirar la nieve. Para las aplicaciones arquitectónicas, el acero deberá limpiarse con arena, granalla o por decapado con ácido, para evitar toda materia incrustante. En caso de contacto con otros materiales metálicos debe tenerse presente el efecto galvánico. El empleo de estos aceros no se recomienda para las partes arquitectónicas internas, ya que las películas de óxido protector no se forman apropiadamente en el interior de los edificios [6].

Como se deja claro con estas precauciones, los aceros patinables no son materiales que sustituirán materiales clásicos como por ejemplo los aceros galvanizados, sin embargo son apropiados en numerosos casos en los que se busca una mayor resistencia a la corrosión, un menor peso y buenas propiedades mecánicas. No presentan ninguna ventaja cuando son sepultados en suelos o inmersos totalmente en agua, debido a que la película de herrumbre formada en condiciones de continua humedad no presenta mayor capacidad protectora que la que se pueda formar sobre un acero al carbono. La herrumbre solo será protectora si se somete a un proceso alternado de humedad y secado. Tampoco debe exponerse a humos industriales concentrados o a una atmósfera marina severa.

2.9 INFLUENCIA DE LOS ELEMENTOS DE ALEACIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA

En los años 60 Larrabee y Coburn [8] evaluaron la influencia de los elementos de aleación (Cu, Cr, P, Ni) sobre la corrosión de aceros mediante ensayos de pérdida de masa. Entre los resultados obtenidos se encuentran: i) el Cu es el elemento que presenta una mayor influencia en la velocidad de corrosión, siendo su efecto menos notorio cuando su contenido en el acero es superior a 0.3%, ii) la resistencia a la corrosión de los aceros con Ni presentó una variación casi lineal con el aumento en el contenido de este elemento en el acero, c) el contenido de P no debe ser mayor del 0.11% porque de lo contrario puede ser perjudicial para la dureza del acero y su resistencia a la corrosión debido a la formación de fosfuros de hierro, d) la influencia separada del Cr en este tipo de acero no fue evidenciada debido a que el Cr se encuentra aleado con los otros elementos y por último e) de manera general, la influencia del P, Cr y Ni está muy condicionada a la presencia del Cu o de composiciones específicas de varios de estos elementos en el acero.

Otros investigadores como Jouen [43] han determinado que para ambientes húmedos, en aceros aleados con Ni se forma en la superficie una fina capa protectora de óxidos e hidróxidos de níquel. Por el contrario en atmósferas contaminadas los productos de corrosión generados, en forma de picaduras, están compuestos por los correspondientes sulfatos, cloruros y nitratos del metal. Por lo tanto el comportamiento del Ni empeora drásticamente en ambiente industriales.

Varios trabajos concuerdan [44-46] en que la acción benéfica del Cu en los aceros se debe a la facilidad de combinarse con el azufre, anulando su efecto nocivo. Por esta razón es más conveniente en ambientes industriales, contrario a los ocurrido con en Ni.

Kamimura [47] y recientemente Melchers [48] coinciden en determinar que la adición de Cr afecta el comportamiento frente a la corrosión de los aceros de baja aleación en ensayos de inmersión-emersión durante el ciclo seco. En condiciones húmedas, contenidos de cromo son solo benéficos en la parte inicial del ensayo, no en exposiciones a largo plazo.

En este trabajo se estudiaron cuatro aceros diferentes diferenciándose entre ellos por sus elementos de aleación: Cr, Ni y Cu. Trabajos anteriores [23-30], han centrado su interés en la influencia del Ni y el Cu. A continuación se presentan la influencia del Cr como principal objeto de estudio y la influencia de este elemento en las herrumbres formadas, producto de exposiciones a diferentes ambientes.

2.9.1 INFLUENCIA DEL Cr EN LA FORMACION DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN

De acuerdo con recientes estudios [49], en los últimos años, un número de nuevos aceros altamente aleados, han sido desarrollados para satisfacer la demanda cada vez mayor en cuanto a resistencia a la corrosión se refiere. La evolución ha dado lugar a la introducción de aleaciones de Cr con mayores contenidos, los cuales han mostrado ser promesas de mejorar la resistencia a la corrosión localizada. El cromo es uno de los principales elementos responsables de la formación de la capa pasiva en los aceros inoxidable.

El cromo es un elemento metálico bien conocido por sus buenas propiedades en cuanto a resistencia a la corrosión. La razón de esto se debe a que el elemento en sí, es un metal muy reactivo, especialmente uno de sus productos sólidos de reacción, el óxido de Cr (Cr_2O_3). El Cr está protegido en condiciones de oxidación por la formación de cromita (Cr_2O_3), que actúa como una barrera entre el metal y el medio ambiente. Este óxido, que es un semiconductor de tipo p, crece por difusión de los cationes del metal hacia la interface metal/óxido y transporta estos

caciones hacia los espacios vacantes. Los coeficientes de difusión son muy bajos, lo cual significa bajas velocidades de crecimiento del óxido [50]. Una forma de predecir entonces la resistencia a la corrosión del Cr, es considerar su termodinámica, o sea las relaciones de equilibrio del sistema.

Para el caso de los aceros de baja aleación, estudios realizados por varios autores [51-53] durante 26 años en atmósfera industrial, encontraron que la principal influencia del Cr en estos aceros es la de promover la formación de una capa interna amorfa de goethita sustituida con cromo, Cr-Goethita, de la forma $\alpha\text{-(Fe}_{1-x}\text{,Cr}_x\text{)OOH}$, siendo $x \approx 0,03$. Esta puede ser formada debido a la concentración de Cr en la herrumbre después de largos períodos de exposición y consiste de un agregado de partículas finas (densamente empaquetadas) con tamaños que varían desde 5 nm hasta 30 nm, haciendo que la capa sea más compacta y con mejores propiedades protectoras.

Cook [51] expuso durante 16 años, aceros de baja aleación, en distintos ambientes de los Estados Unidos. Caracterizando las herrumbres por medio de espectroscopias Mössbauer, Raman y Sonda de electrones, dedujo que los productos de corrosión son 75% goethita, 20% lepidocrocita y 5% maghemita. Para estos aceros la capa interior más cercana al sustrato consistía de goethita con tamaños entre 5 nm y 30 nm con un tamaño de cristal medio de 12nm. La capa exterior estaba formada de lepidocrocita y goethita, siendo la lepidocrocita más abundante. Además concluyó que las inclusiones de Cr en la goethita son importantes para la formación de nanofases de óxido que pueden ayudar a proteger el acero de la continua corrosión.

Afirmando lo anterior, en el trabajo de Yamashita [54] se encontró que la goethita sustituida con Cr se formaba de una manera rápida en un acero 0.5%Cr-0.3%Cu-0.06%P-0.5%Ni, recubierto con una capa de solución $(\text{Cr}_2(\text{SO}_4))_3$ 3.5% durante 24 horas y después inmerso en solución de NaCl 3.5%

por períodos de 0, 3 y 5 horas. El análisis de las muestras por espectroscopia Mössbauer (a temperatura ambiente y 77K) reveló la presencia de 12% de lepidocrocita y 88% de goethita con varios tamaños de cristal: > 15 nm (magnética a temperatura ambiente), de 8 nm a 15 nm (superparamagnética a temperatura ambiente) y < 8 nm (superparamagnética a 77K). Debido a la superparamagnética capa de Cr-goethita, se puede decir que esta posee una alta capacidad de protección contra agentes agresivos y corrosivos.

Kimura [55] y Suzuki [56] estudiaron la influencia del Cr en la morfología de las herrumbres. Ambos trabajos coincidieron en encontrar que en las unidades estructurales el Fe y el Cr están heterogéneamente distribuidos en la capa de oxihidróxidos de hierro (goethita y lepidocrocita) con y sin sustitución de Cr. Los resultados mostraron que las unidades estructurales estaban formadas por octaedros de FeO_6 (un átomo de Fe rodeado por seis átomos de O). Cuando la lepidocrocita está dopada con Cr esas unidades eran distorsionadas. Otro resultado fue que las unidades estructurales que contienen Fe y Cr son heterogéneamente distribuidas en esos óxidos. La morfología de estos óxidos es más refinada cuando son sustituidos por Cr.

Adicionalmente, Kamimura y Stratmann [57-58] comparan el desempeño del hierro puro contra tres aleaciones Fe-Cr (variando contenidos de Cr entre 0 y 4.8%). Las aleaciones fueron sometidas a ciclos húmedos/secos en soluciones de Na_2SO_4 0.01M. Ellos evidenciaron que la velocidad de corrosión era menor en las aleaciones Fe-Cr que para el Fe puro durante el período seco, debido a la inhibición de la reducción de la herrumbre. Los autores también observaron que la velocidad de corrosión disminuía al aumentar el contenido de Cr en la aleación, y que la composición de los productos de corrosión formados, tanto en el Fe como en las aleaciones Fe-Cr es prácticamente el mismo (lepidocrocita y goethita). La única diferencia entre las muestras es que a mayor contenido de Cr en la aleación Fe-Cr hay un aumento en la cantidad de Cr en la herrumbre.

Es importante aclarar que en todos los trabajos encontrados sobre la influencia del Cr en la formación de las herrumbres, los autores utilizan aceros con contenidos de elementos de aleación superiores a las cantidades utilizadas en los aceros patinables.

2.9.2 INFLUENCIA DEL LOS ELEMENTOS DE ALEACION EN LAS HERRUMBRES DE LOS ACEROS

En la corrosión de metales ocurren reacciones anódicas y catódicas cuando el sustrato es expuesto al ambiente. La velocidad de corrosión y los productos de corrosión son determinados por los estados de iones ferrosos y del hierro en la superficie, para determinadas composiciones del sustrato [59]. La morfología de estos productos se correlacionan con los vínculos de la estructura local, por lo tanto los elementos de aleación del acero influyen en sus características.

En el numeral 1.3 se mostró las principales características de los productos de corrosión. La goethita, lepidocrocita, magnetita, akaganeita y magemita son las herrumbres producto de la corrosión atmosférica presentes en los aceros patinables. Su naturaleza puede ser alterada y compartida por elementos que interactúen de manera permanente con la estructura y distribución de las cantidades presentes afectando su estabilidad.

Como lo menciona Pérez [60] en su trabajo, debido a los procesos de oxidación del hierro, las concentraciones de Fe^{2+} y OH^- , la presencia o ausencia de O_2 y la presencia de cationes como Cu^{2+} , Cr^{2+} , Ni^{2+} , etc., pueden afectar el tipo de herrumbre del tipo FeOOH formada. De manera similar, Ocampo [22-30] indica la influencia que el Cu, Ni y Cr tienen sobre las propiedades de las herrumbres formadas como producto de la corrosión atmosférica: el efecto de la adición de Cu en la **lepidocrocita** disminuye el tamaño de las partículas y la presencia de iones Ni^{2+} , Cu^{2+} y Cr^{3+} disminuyen la cristalinidad y el tamaño de las partículas. Si la

goethita es dopada con Cu, se disminuye tanto el tamaño como la cristalización, conduciendo a su aglomeración. Cuando la **magnetita** es dopada con Cu se inhibe la formación de la goethita, pero cuando es dopada con Cr favorece la formación de goethita. Adiciones de Cu^{2+} , Cr^{3+} y Ni^{2+} impiden la cristalización y crecimiento de la magnetita. En la **akaganeita** la presencia de Cu^{2+} , Cr^{3+} y Ni^{2+} no interfieren en su cristalización.

2.10 ENSAYOS Y TÉCNICAS UTILIZADAS EN EL ESTUDIO DE LOS ACEROS PATINABLES

Para conocer la influencia de un ambiente atmosférico sobre el comportamiento de un acero, se pueden realizar diferentes tipos de ensayos tanto de campo como de laboratorio. Los ensayos de campo consisten en exponer en conjunto cuerpos de prueba, normalmente rectangulares, colocados sobre estantes localizados en ambientes representativos. Estos ambientes pueden representar diferentes grados de contaminación por SO_2 y NaCl. Los ensayos de laboratorio se diseñaron para simular las condiciones encontradas en los ensayos de campo, entre los diferentes ensayos de laboratorio para simular atmósferas se encuentran: la cámara salina, los ciclos húmedos-secos y el método Cebelcor [61]. Las soluciones utilizadas para simular las aguas lluvias de diferentes atmósferas en laboratorio se presentan en la tabla 4. Entre los ensayos de laboratorio, el ensayo del tipo Cebelcor, fue el que consiguió reproducir de una manera más cercana, las condiciones encontradas en la atmósfera y por eso se utilizó en este trabajo (se describirá detalladamente en el numeral de materiales y métodos). En la evaluación de la velocidad de corrosión del acero se utilizan análisis de pérdidas de masa. Las curvas de polarización y las medidas de la impedancia son también técnicas utilizadas para el estudio de los aspectos electroquímicos implicados en la corrosión. En la caracterización e identificación de las fases presentes en las herrumbres de los productos de corrosión se utilizan técnicas como: microscopía óptica (MO), microscopía electrónica de barrido (SEM) con espectroscopia de

energía dispersiva (EDS), difracción de rayos x (DRX), espectroscopias Mössbauer (EM), Infrarrojo (FTIR) y Raman (ER).

Tabla 4. Solución utilizada para simular en laboratorio las aguas lluvias de diferentes tipos de atmósferas [7, 36]

SOLUCIÓN	pH	SO ₂	ATMÓSFERA SIMULADA
Agua destilada	6 a 7	-	rural
NaHSO ₃ 10 ⁻⁶ M	6,2	0,11	rural con leve polución
NaHSO ₃ 10 ⁻⁵ M	6,15	4,31	semi-rural
NaHSO ₃ 5x10 ⁻⁵ M	5,1	70	Urbana con leve polución
NaHSO ₃ 0,75x10 ⁻⁴ M	4,85	180	Urbana con polución
NaHSO ₃ 10 ⁻⁴ M	4,6	550	Urbana con fuerte polución o industrial
Na ₂ SO ₄ 10 ⁻⁴ M	4,6	550	industrial*
NaCl 10 ⁻³ M	5,1	-	marina*

*Para este trabajo fueron seleccionadas las soluciones de Na₂SO₄10⁻⁴ M para simular las aguas lluvias en atmósfera industrial y NaCl 10⁻³ M para simular las aguas lluvias en atmósfera marina.

2.10.1 ENSAYOS DE PÉRDIDA DE MASA

Estos ensayos permiten calcular la velocidad media de corrosión entre dos períodos de tiempo de las muestras expuestas a ambientes que pueden ser naturales o simulados en laboratorio.

El procedimiento para realizar las pérdidas de masa está indicado en la norma ASTM G1 - 90 [62] y la velocidad se puede obtener por medio de la siguiente expresión:

$$Velocidad\ de\ corrosión = \frac{K \Delta w}{A t d}$$

Donde K es una constante para convertir la velocidad de corrosión a las unidades deseadas. Por ejemplo, cuando se quiere la velocidad de corrosión en mm/año, $K = 8,74 \times 10^{-4}$, Δw es la pérdida de masa en gramos entre los dos períodos de

tiempo; A es el área de la muestra en cm^2 ; t es el tiempo en horas, y d es la densidad del material en g/cm^3 . En las aleaciones que van a ser utilizadas, el valor de la densidad es de $7,87 \text{ g/cm}^3$.

2.10.2 IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA Y CURVAS DE POLARIZACIÓN

Estas dos técnicas son utilizadas para diferenciar electroquímicamente varios aceros a través de un estudio cinético.

La técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica es un método electroquímico basado en el uso de una señal de corriente alterna (CA) que es aplicado a un electrodo (metal en corrosión) y determinando la respuesta correspondiente. Los espectros [63] son analizados mediante circuitos eléctricos compuestos por componentes tales como resistencias (R), capacitancias (C), inductancias (L), etc.

Las curvas de polarización [64] muestran la interdependencia entre el potencial del electrodo y la intensidad de corriente (relaciones i vs. E). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente.

2.10.3 MICROSCOPIA

Entre las técnicas microscópicas más utilizadas se encuentra la microscopía óptica (MO), la cual es usada para estudiar capas de óxidos con espesores mayores a $1 \mu\text{m}$ en un plano a la sección transversal. Este plano permite mirar la uniformidad del espesor de la capa de herrumbre, la pérdida de adhesión y la estructura de las capas. Este tipo de microscopios permite aumentos de hasta 1000 X. Cuando son necesarios aumentos mayores se utilizan los microscopios electrónicos en entre los cuales se encuentran: el microscopio electrónico de

barrido (SEM) y el microscopio electrónico de transmisión (TEM). El principio del SEM es obtener la imagen de los electrones secundarios generados por la muestra. El TEM obtiene las imágenes de los electrones transmitidos de los patrones de difracción de los electrones de la muestra. En general, los microscopios electrónicos están adaptados con un sistema de detección de microanálisis de rayos X llamado espectroscopia de energía dispersiva (EDS) que posibilita analizar la composición atómica de la muestra, monitoreando los rayos x característicos de los elementos presentes en la muestra). Para la identificación de los elementos, estos deben estar en cantidades superiores al 1%. Para el caso de las capas de herrumbre, la distribución de los óxidos puede ser evidenciada con las señales de electrones retro-proyectados a través del contraste con tonos grises.

2.10.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

Es la técnica más utilizada para la identificación de compuestos cristalinos con tamaños de partículas mayores a 30 nm. Partículas con tamaños menores a 20 nm, no se pueden identificar. Para la identificación completa de los productos de corrosión, se usa un rango de 20 a 120°, pero, la región de 10 a 60° generalmente es suficiente para la identificación de los óxidos de hierro. Una de las limitaciones del DRX es que no permite distinguir entre la magemita y la magnetita, debido a que ambas presentan parámetros de estructura de red similares, pero permite distinguir la akaganeita $2\theta = 56.3625^\circ$, que es un pico aislado de los demás óxidos. Otra limitación del DRX es que no identifica la presencia de compuestos amorfos. Por otra parte requiere una cantidad, relativamente grande de muestra (≈ 1 g) [51]. Al utilizarse cátodo de cobre para caracterizar compuestos de hierro, la muestra puede presentar fluorescencia con la radiación empleada, en algunas regiones. Se recomienda entonces para este tipo de compuestos, utilizar cátodo de cobalto que permite enmascarar los picos presentes en las zonas donde se presenta dicha fluorescencia.

2.10.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO (FTIR)

Es una técnica simple que complementa al DRX para la identificación de compuestos amorfos y ayuda a distinguir los que posean estructura cristalina similar. La identificación de la goethita y de la lepidocrocita es fácil, pero para otros oxihidróxidos las bandas son muy anchas. Una limitación importante ocurre en las regiones lejanas del ancho de banda ($<400\text{ cm}^{-1}$), las bandas de goethita y de $\delta\text{-FeOOH}$ son similares, no obstante en el caso de la goethita las bandas son más intensas. Una ventaja es que la cantidad de muestra requerida para el análisis está del orden de 1 mg.

2.10.6 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER (EM)

Es una técnica no destructiva que permite identificar y medir la fracción de cada óxido presente en la herrumbre, siendo necesario conseguir los espectros a algunas temperaturas (300, 77 y 4 K). Algunas veces se requiere el uso de un campo magnético para hacer una identificación completa de los óxidos presentes en la herrumbre. El tamaño de partículas influencia mucho la forma de los espectros Mössbauer. Una ventaja de la técnica EM sobre las otras técnicas es que permite identificar los óxidos con tamaños de partículas menores de 15 nm, los cuales son difíciles de ser identificados por DRX. Cuando los óxidos del hierro están magnéticamente ordenados, presentan un sexteto en los espectros Mössbauer y, cuando no se ordenan, su forma es un doblete. En este caso es necesario hacer los espectros Mössbauer a bajas temperaturas o aplicar un campo magnético.

2.10.7 ESPECTROSCOPIA RAMAN (ER)

Esta técnica es utilizada para identificar la mayor parte de los óxidos de hierro, siendo susceptible de transformar fases debido al calor producido por el laser, lo cual podría resultar en un error de identificación de fases, principalmente la hematita. En general, los láseres de mayor potencia generan mejores espectros Raman, pero producen mayor calentamiento de las muestras. Sin embargo los nuevos equipos para realizar espectros han reducido el tiempo de adquisición de los datos, a segundos, disminuyéndose el tiempo de exposición de la muestra al laser. Una de las grandes ventajas de esta técnica es que permite la identificación de fracciones pequeñas de óxidos, las cuales serían insuficientes para ser identificadas por otras técnicas.

3. MATERIALES Y MÉTODOS

Inicialmente, se realizó metalografía de los cuatro aceros de baja aleación utilizados en esta tesis para ver la microestructura de los mismos, después se expusieron en un ensayo de corrosión acelerada en laboratorio por períodos de hasta 180 días y posteriormente se realizaron medidas de pérdidas de masa para determinar la velocidad de corrosión, MO para ver los colores de la capa de herrumbre, SEM con EDS para ver la morfología y composición química de la capa de herrumbre, DRX para ver la cristalinidad de los productos de corrosión, FTIR para identificar productos amorfos o de difícil identificación por rayos-X, EM para cuantificar los productos de corrosión y ER para ver la localización de los productos de corrosión en la capa de herrumbre.

3.1 MATERIALES UTILIZADOS

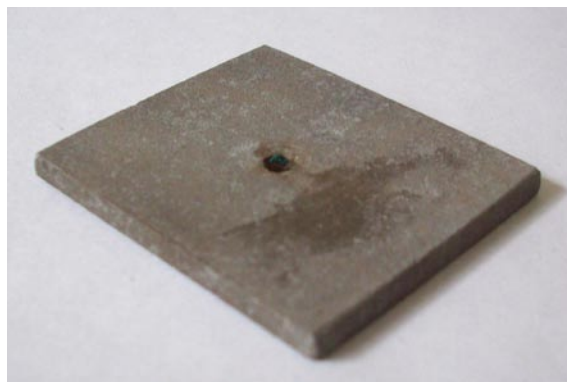


Figura 4. Tipo de muestra utilizada en el ensayo

Las muestras utilizadas en la realización del estudio fueron placas de aceros de baja aleación, con dimensiones aproximadas a 30 mm x 30 mm x 3 mm (figura 4), fabricadas por la compañía siderúrgica USIMINAS de Brasil especialmente para este trabajo. La composición química de los aceros se presenta en la tabla 5.

Tabla 5. Composición química de las diferentes aleaciones (porcentaje en peso)*

Aleación	C	Mn	S	P	Si	Al sol	Cu	Cr	Ni
bCr	0,039	0,27	0,017	0,021	0,023	-	<0,005	0,520	0,011
aCr	0,039	0,28	0,015	0,019	0,030	0,039	<0,005	1,090	0,012
aNi	0,040	0,27	0,015	0,020	0,020	0,050	<0,02	<0,02	1,000
aCu	0,048	0,28	0,020	0,019	0,024	0,045	1,01	0,007	0,017

* Los valores presentados en letra negrita y cursiva corresponden a los contenidos de los elementos de interés.

Para diferenciar en adelante las aleaciones, se utilizó la siguiente nomenclatura: alto cromo (aCr), bajo cromo (bCr), alto níquel (aNi) y alto cobre (aCu).

De acuerdo con el diseño y la disposición de los aceros según el dispositivo rotatorio de la cámara Cebelcor se determinó un total de 48 muestras para el estudio, las cuales se distribuyeron así: 3 probetas * 4 aleaciones * 2 retiradas (90 y 180 días) * 2 tipos de ambientes (industrial y marino). De las tres probetas utilizadas dos fueron utilizadas para las medidas de pérdida de peso y la otra para hacer las microscopías óptica y electrónica de barrido. No fue posible utilizar mayor cantidad de muestras, debido a que no eran aleaciones comerciales sino que fueron elaboradas especialmente a este trabajo y no disponíamos de una mayor cantidad de muestras.

Es importante resaltar que los resultados presentados más adelante se centraron principalmente en las probetas de alto y bajo Cr, comparando sus resultados con los obtenidos con los otros dos aceros. Esto como consecuencia de ser la continuación del trabajo de doctorado de Ocampo [22] en el cual se estudiaron y obtuvieron resultados concluyentes para aNi y aCu.

3.1.1 MICROESTRUCTURA DE LOS ACEROS

En estudios anteriores [22-30] se determinó que los aceros aNi y aCu estudiados presentan una estructura ferrítica en mayor proporción y perlita en menor contenido, con tamaño de grano uniforme y orientación preferencial. La figura 5 muestra las imágenes por MO de estos dos aceros.

Por medio de análisis mediante MO y SEM se determinó que las muestras con contenidos de Cr presentaban en su microestructura carburos de cromo depositados en los límites de grano formados posiblemente por el enfriamiento

lento del material al ser fabricado. Estos carburos de cromo se concentran principalmente en los límites de grano, empobreciendo la matriz metálica, lo que podría ser inconveniente a la aparición de la capa protectora y adherente esperada en la superficie de este material al estar sometida a los diferentes ambientes. Por esta razón se hizo necesario realizar un tratamiento térmico a las muestras de aCr y bCr.

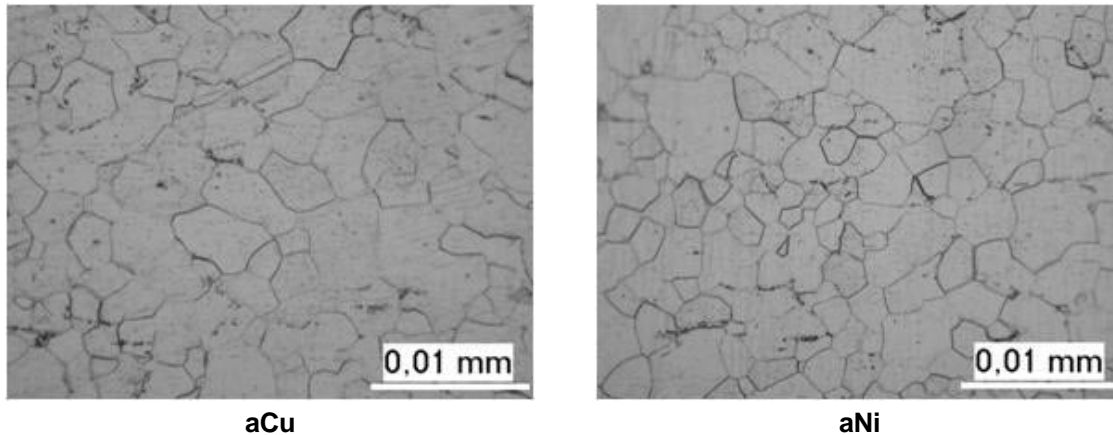


Figura 5. Imágenes MO de los aceros aCu y aNi

Luego de varios ensayos en el laboratorio se determinó que el tratamiento térmico a realizar en las probetas con contenidos de Cr sería: 1020°C durante 20 minutos en el horno y enfriado en aceite, sin normalizado. Estos tratamientos térmicos se realizaron con la ayuda de la empresa TRATAR S.A.

En la figura 6 se presentan las imágenes en MO de los aceros aCr con y sin tratamiento térmico, lo que permite observar los carburos de cromo (oclusiones de color oscuro) y el resultado de la matriz del material luego del tratamiento térmico. La figura 6a muestra la cantidad de carburos de cromo presentes en el acero sin tratamiento térmico. La figura 6c muestra con mayor detalle el tamaño de los granos y la disposición de los carburos de cromo. La figura 6b evidencia la disminución por medio del tratamiento térmico de estos carburos. En la figura 6d se observa con mayor aumento, crecimiento del tamaño de grano con el tratamiento térmico y disminución de la presencia de carburos de cromo.

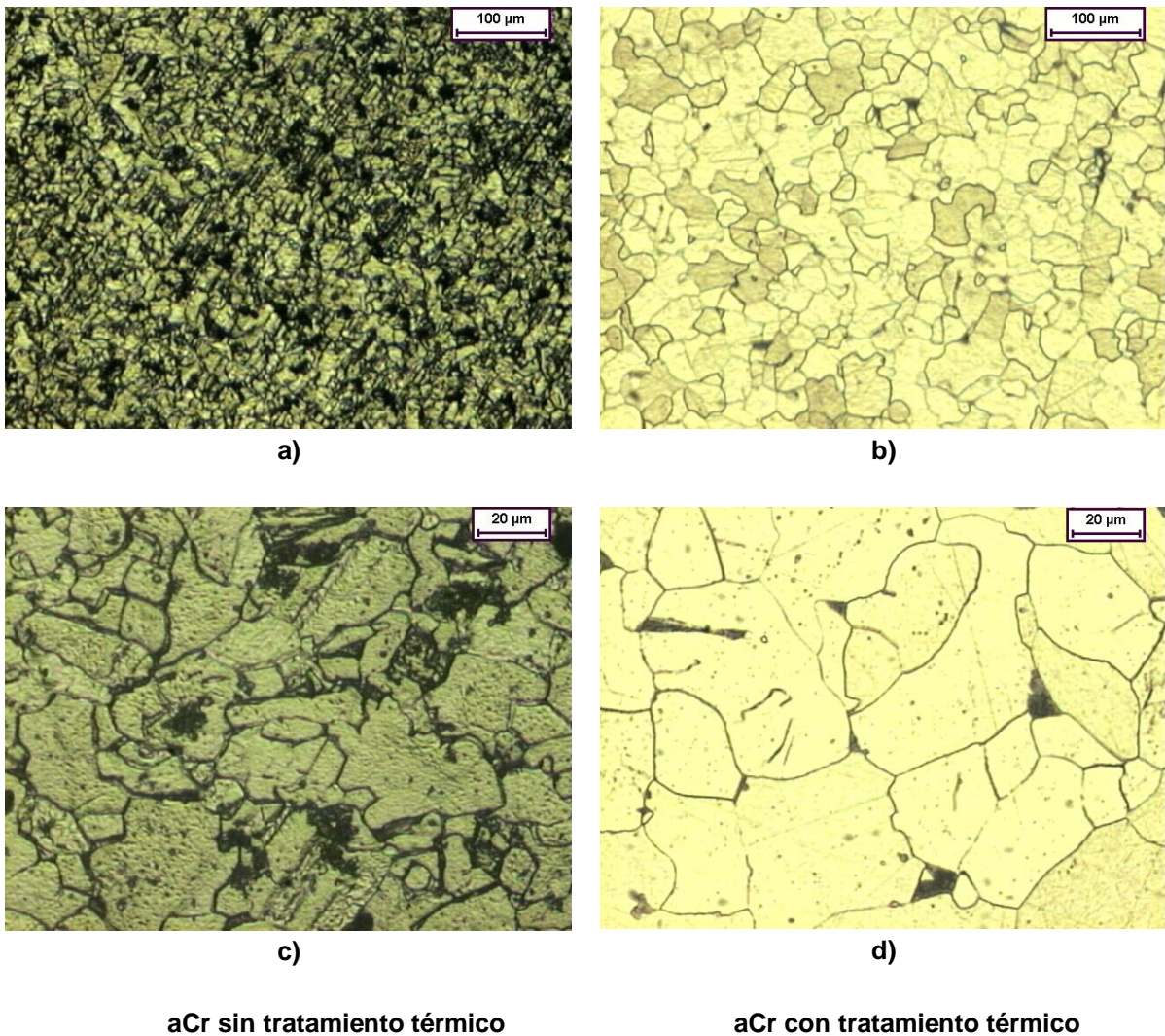


Figura 6. Imágenes MO de los aceros aCr con y sin tratamiento térmico

En la figura 7 se presentan las imágenes tomadas en SEM y el análisis químico cualitativo que se puede realizar por EDS para definir la composición de los elementos de interés en los límites de grano y en la matriz de las muestras de aCr y bCr con y sin tratamiento térmico. Se debe visualizar comparando cada una de las imágenes presentadas y sus respectivas cantidades de elementos con tratamiento térmicos y sin tratamiento térmico. Al igual que en la figura 6, en la figura 7 se puede observar como el tratamiento térmico realizado a las probetas de alto y bajo Cr eliminó los carburos de cromo, segregados en mayor cantidad en la matriz, produciendo granos ferrítico - perlíticos con mejor distribución de los contenidos de Cr en los aceros de bajo y alto cromo.

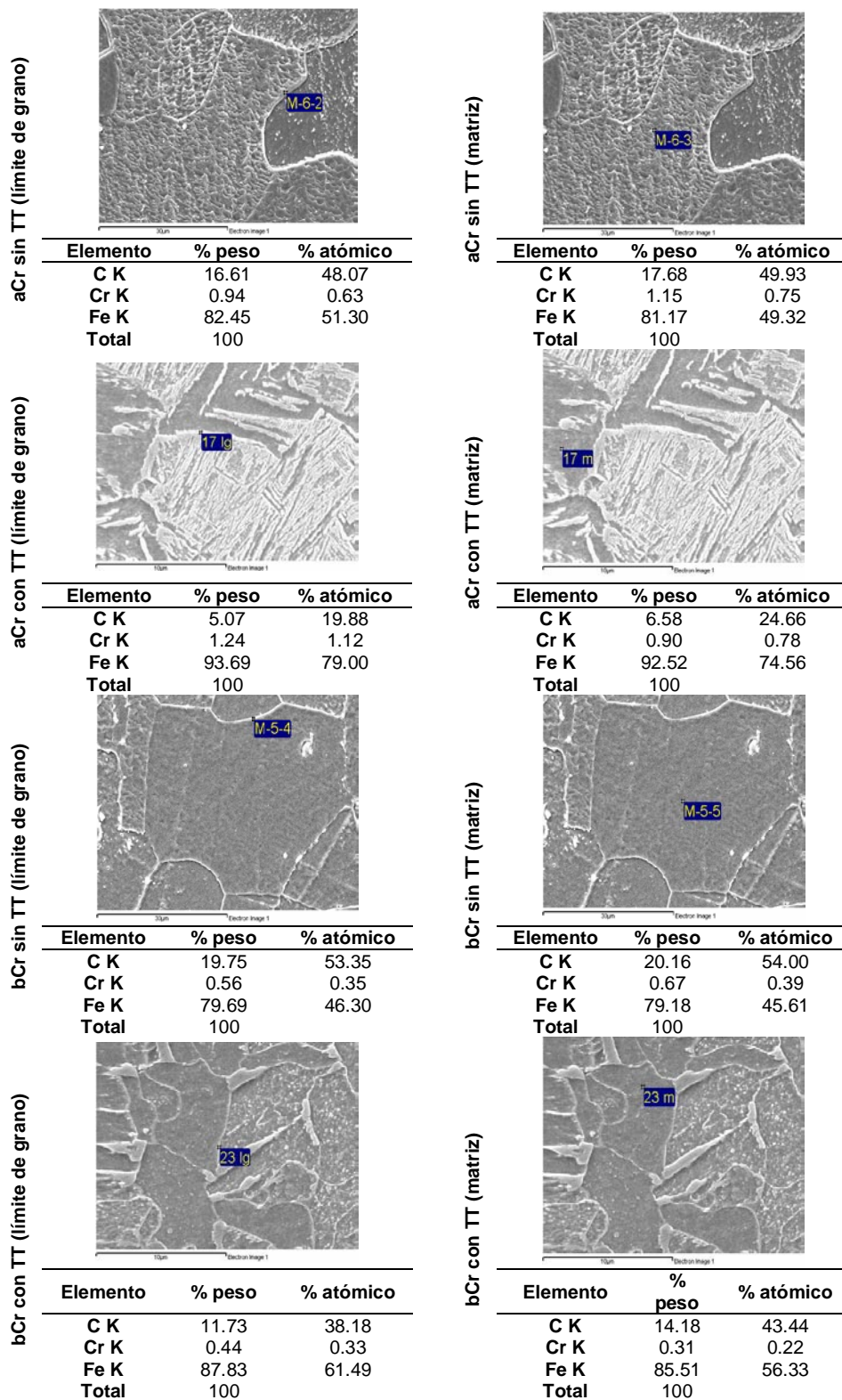


Figura 7. Imágenes SEM y análisis químico por EDS de los aceros aCr y bCr con y sin tratamiento térmico (TT)

3.1.2 MÉTODO CEBELCOR



Figura 8. Dispositivo rotatorio según el método CEBELCOR



Figura 9. Vista completa del montaje del Ensayo del Cebelcor realizado en la Universidad Nacional de Colombia.

Los aceros patinables están expuestos al medio ambiente donde se ubiquen, para tal efecto se realizó el montaje experimental del ensayo de corrosión acelerada de inmersión-emersión tipo Cebelcor [61] mostrado en la figura 8, el cual aumenta la velocidad de los fenómenos corrosivos simulando dos tipos de atmósferas diferentes.

En este ensayo se simulan los ciclos húmedos y secos de la atmósfera teniendo como variables significativas en relación al ambiente, la temperatura, la humedad relativa y la concentración de los agentes corrosivos. En el ciclo húmedo se someten las muestras de metal desnudo a ciclos de 15 minutos de inmersión en una solución que simula la concentración del agua lluvia de la atmósfera que se desea simular. Esto se realiza con burbujeo constante de aire para oxigenar la solución y acelerar el proceso corrosivo. En el período seco, las muestras son secadas durante 45 minutos, mediante calentamiento con una lámpara de 50 W. El sistema es rotado por un moto-reductor (figura 9). El objetivo final de este ensayo es evaluar la velocidad de corrosión del acero expuesto.

Todas las probetas antes de ser expuestas en el Cebelcor fueron limpiadas con chorro de arena, desengrasadas, acopladas en astas de 150 mm y dispuestas en el dispositivo rotatorio como se observa en la figura 9.

Las astas fueron fabricadas en Cu por ser un material con buenas propiedades conductoras. Estas debieron recubrirse con resina hasta el punto de contacto con las muestras, para ser sumergida en la solución conductora, teniendo especial cuidado con: a) mantener el asta eléctricamente aislada, b) mantener la conductividad eléctrica entre la muestra y el asta y c) no permitir la formación de par galvánico entre el Cu del asta y el acero de la muestra.

La experiencia tuvo una duración total de seis meses simulando ambiente industrial con una solución de Na_2SO_4 10^{-4} M y ambiente marino con solución de NaCl 10^{-3} M. Se retiraron la mitad de las muestras a los 90 días y las restantes al completar 180 días. La solución se cambiaba cada 24 horas y se reponía con agua destilada todas las mañanas y noches del ensayo para mantener constante el nivel inicial y la concentración de la solución.

3.1.3 ENSAYO DE PÉRDIDAS DE MASA

Al retirar las muestras del ensayo del Cebelcor se procedió a realizar los ensayos de pérdida de masa según la norma ASTM G1 - 90 [62] para encontrar la velocidad de corrosión de los diferentes aceros.

En este ensayo se toman los pesos y medidas de las muestras antes de ser expuestas, luego al ser retiradas, se elimina la herrumbre superficial de manera manual con un bisturí o una espátula teniendo cuidado de mantener el ambiente seco y libre de impurezas que pudieran afectar la naturaleza de los productos de corrosión de las probetas expuestas a los ambientes simulados en el laboratorio.

Después de haber retirado la mayor cantidad de herrumbre no adherente de cada muestra, se realizaron decapados (En solución de Clark según la norma) en intervalos de 5 minutos de inmersión, y posterior medida del peso, repitiendo esta operación hasta que el peso de la muestra fuera constante.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

3.2.1 MICROSCOPIAS

Se utilizaron MO y SEM para estudiar la morfología y estructura de las capas de herrumbre de las muestras expuestas al ensayo de corrosión. Se utilizó EDS para

el mapeo de elementos de aleación presentes en la capa de herrumbre. La figura 10 presenta las imágenes de los microscopios utilizados en la caracterización de las muestras.

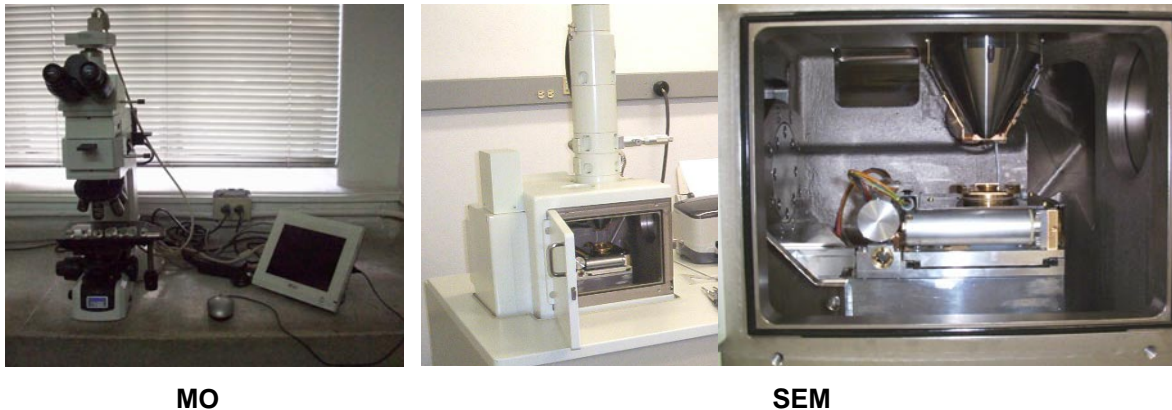


Figura 10. Imágenes del microscopio óptico y microscopio electrónico de barrido de la Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín

Como se dijo anteriormente las retiradas se realizan en dos momentos, a los 90 y 180 días, en cada retirada se tomó una muestra de cada acero sin retirar la herrumbre. Se realizaron cortes transversales de las probetas de $\approx 15 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ con cortadora de disco metalográfica marca Buehler, modelo ISOMET TM low speed, refrigerada con varsol. A cada muestra se le adhirieron dos placas de aluminio con una resina epóxica (formando un sánduche) y se sometieron a presión con prensa durante 10 minutos para que haya buena adhesión entre el Al y la herrumbre. Las placas de aluminio se utilizan para facilitar la etapa de pulido.

Posteriormente el sánduche fue embutido en resina epóxica (anexo A) a temperatura ambiente y sin presión (ver figura 11). El embutido clásico en resina termoendurescible, utilizado en las metalografías no es apropiado para la herrumbre debido a su porosidad y fragilidad que ocasionan poca adherencia con el sustrato metálico. Además, la temperatura de operación de este tipo de resinas

asociada a la aplicación de presión elevada, pueden causar transformaciones en los óxidos, así como, aumentar el riesgo de rotura de las capas de herrumbre, si el esfuerzo al pulir la muestra no es uniforme. De otro lado este tipo de resinas no es resistente a la acetona, la cual se utiliza para la limpieza con ultrasonido como se explicará a seguir.

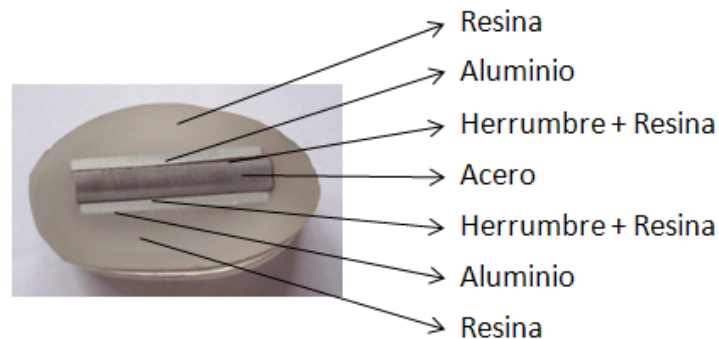


Figura 11. Disposición en forma de sánduche de las probetas para ser analizadas por MO, SEM, EDS y RAMAN

Las muestras embutidas fueron pulidas con papel de lija común en la siguiente secuencia: 80, 250, 350, 400 y 600 mesh. En cada papel se utilizó alcohol como refrigerante, para evitar el calentamiento de la muestra. A medida que la muestra se pasaba de una lija a otra, se debían colocar en un recipiente con acetona y llevadas al ultrasonido para eliminar los residuos de lija acumulados durante el pulido.

Al terminar la etapa del pulido las probetas fueron estudiadas en el laboratorio de caracterización de materiales de la Universidad Nacional en un microscopio digital marca Nikon, modelo eclipse LV100 3x2 stage con equipo anexo Digital Sigth para tratamiento digital de imágenes, seguidas de análisis por medio de SEM marca JOEL JSM, referencia 5910 LV, el cual tiene adicionalmente acondicionado el sistema EDS para microanálisis químico cualitativo.

La preparación de las muestras para realizar DRX, IR y EM consistió de homogenizar el tamaño de grano de los polvos provenientes de las herrumbres retirados por el proceso descrito en el numeral 3.1.3. Esta homogenización se realizó tamizando la herrumbre embebida en acetona y pasándola por una malla 80. La acetona se utilizó como refrigerante para que la presión y el aumento de temperatura al tamizar no transformen las fases presentes en las herrumbres.

3.2.2 Difracción de Rayos-X

Para obtener los espectros por difracción se utilizó un equipo PANalytical, modelo X'pert Pro MPD (ver figura 12). El barrido se realizó desde valores de 2θ de 10 hasta 70° , con un paso de 0.0530° . El equipo contaba con un montaje de cátodo de Cu ($K\alpha$), filtro de níquel, configuración soler rejilla programable de 1/8, máscara de 10, rejilla fija de 1/4, PHD nivel bajo de 40% y PHD nivel alto de 70%.

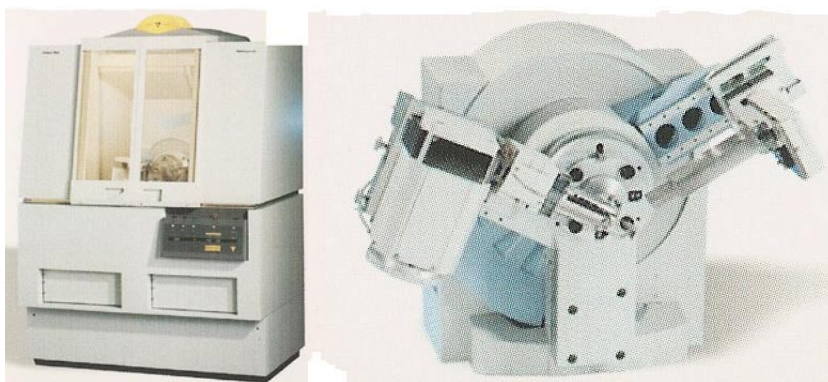


Figura 12. Difractómetro de rayos X del laboratorio de caracterización de la Universidad Nacional de Colombia

3.2.3 ESTUDIO POR MÖSSBAUER

Se utilizó un espectrómetro MS – 1200 (ver figura 13) construido por Ranger Scientific situado en el departamento de física de la Universidad del Valle. Este

espectrómetro consta de una fuente de ^{57}Co , trabajó a temperatura ambiente ($\approx 300\text{ K}$), con dispersión de 10^{-9} eV y velocidad Doppler promedio de 15 mm seg^{-1} . Las muestras fueron colocadas en un portamuestra de acrílico con una relación de $\text{Fe} \approx 50\text{ mg cm}^{-2}$, utilizando azúcar para completar la proporción y permitir una distribución más homogénea.



Figura 13. Espectrómetro Mössbauer situado en el grupo GMTF del departamento de física de la Universidad del Valle

La calibración del equipo se realizó con una lámina de Fe puro altamente enriquecido con ^{57}Fe , a temperatura ambiente, y ajustado en computador utilizando el software MOSFIT. Los desvíos isoméricos fueron corregidos en relación al αFe .

3.2.4 Espectroscopía por Infrarrojo con transformada de Fourier

Los espectros fueron realizados en un equipo marca Shimadzu Advantage 8400 (ver figura 14), operando en el modo de transmisión en un rango entre 400 y 4000 cm^{-1} , con una resolución de 2 cm^{-1} , haciendo 30 barridos a la muestra. Para estas mediciones fueron preparadas pastillas de KBr utilizando 2 mg de la muestra por 200 mg de KBr. En el momento del ensayo la temperatura del laboratorio era de 25.3°C y una humedad relativa del 70% .



Figura 14. Equipo de espectroscopia infrarrojo ubicado en el laboratorio de biomineralogía de la Universidad Nacional

3.2.5 Espectroscopía RAMAN

Se utilizó un espectrómetro Raman confocal marca Horiba Jobin Yvon, Modelo Labran HR de alta resolución (ver figura 15), con distancia focal de 800 mm, microscopio confocal Nikon modelo BX41, detector CCD con resolución de 1024x256 pixeles, cámara de video a color y software Labspec bajo Windows para operación del equipo, adquisición y tratamientos de datos. Las muestras fueron excitadas con radiación de 784.53 nm, a partir de un laser de diodo con una potencia de 80 mW. Se utilizó una lente de 100X para enfocar el laser sobre las muestras, con tamaño de hole de 800 μm , apertura de 200 μm , rejilla de difracción de 600 líneas/mm. Los espectros fueron realizados en un rango de 100 a 1000 cm^{-1} .



Figura 15. Equipo de espectroscopia Raman del CENM ubicado en la SIU de la Universidad de Antioquia

4. RESULTADOS Y ANÁLISIS

4.1 PÉRDIDAS DE MASA

En las figuras 16 y 17 se presentan los valores de velocidad de corrosión de los diferentes aceros expuestos en ambientes simulados: marino ($\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$) e industrial ($\text{Na}_2\text{SO}_4 10^{-4} \text{ M}$), respectivamente. Puede observarse como en los dos ambientes, la velocidad de corrosión de todas las muestras disminuyó a lo largo del tiempo.

En la figura 16 se presenta una clara diferencia entre los valores de velocidades de corrosión para las probetas de bajo cromo (180 días) y alto cobre (90 y 180 días) para ambiente marino, esto se debió a dos factores fundamentales, el primero, no se contaba con más muestras para realizar un cambio y el segundo, inconvenientes ocurridos en las primeras semanas de inicio del ensayo: la muestra de alto cobre que presenta una gran pérdida de peso permaneció completamente sumergida en la solución $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ M}$ durante 14 horas consecutivas, debido a fallas en la rotación del sistema de sujeción de las astas. La velocidad de corrosión más baja en todas las muestras, la presenta una de las probetas de alto cobre porque en el proceso para aislar las astas con resina, parte de esta quedó depositada en la superficie del acero, actuando como barrera para la formación de herrumbre en esta zona. La muestra de bajo cromo que evidencia también una diferencia significativa en la velocidad de corrosión frente a su muestra compañera presentó en su asta un atasco con la manguera de la cubeta donde estaba dispuesta, generándose un desprendimiento y posterior inmersión de ésta durante 14 horas.

En la figura 17 se observa el comportamiento entre probetas expuestas en atmósfera industrial. No se presentan diferencias importantes entre muestras lo

que evidencia que en el ensayo no ocurrieron inconvenientes como los presentados anteriormente.

Las muestras en los dos ambientes a los 90 días presentaron comportamientos diferentes comparados con los obtenidos a los 180 días. En el primer período se manifiesta la formación de herrumbre no tan adherida como la presentada en el segundo período. Esto se evidenció al momento de retirar la herrumbre de la superficie del metal. En las retiradas de los 90 días la superficie de los cuatro aceros no presentaron cambios, la herrumbre se podían retirar fácilmente y la superficie del metal permanecía lisa, las soluciones utilizadas para simular los ambientes prácticamente no las habían afectado. Mientras que en las retiradas de los 180 días las superficies de los 4 aceros sufrieron porosidades producto de la mayor exposición a los ambientes, ocasionando irregularidades que mejoran la adherencia de la herrumbre favoreciendo una capa estable y presentando una menor velocidad de corrosión a medida que pasa el tiempo.

En las figuras 18 y 19 son presentados los valores de velocidad de corrosión promedio en orden descendente para los diferentes períodos de exposición. Para 90 días, el acero de alto cromo presentó mayor velocidad de corrosión en las dos atmósferas. Bajo cromo es el acero que mayor velocidad de corrosión presenta para 180 días de exposición en los dos ambientes, es importante observar los valores prácticamente similares entre los promedios de las velocidades de corrosión para alto cromo y alto cobre. Los errores experimentales son presentados en la tabla 6.

Las muestras en atmósfera industrial expuestas durante 180 días (figura 19) presentaron bajas velocidades de corrosión promedio comparadas con los aceros expuestos a atmósfera marina, debido a la mayor agresividad de esta última.

En ambas atmósferas se observa que las muestras de alto cromo presentaron una mayor velocidad de corrosión a los 90 días, comparadas con las de bajo cromo. Este comportamiento cambia drásticamente para 180 días observándose que a lo largo del tiempo el contenido de cromo en el acero tiene un efecto en la disminución de la velocidad de corrosión. Si se compara el comportamiento de todos los aceros, alto cobre y alto níquel, estos presentaron menores velocidades de corrosión en los dos ambientes (figuras 18 y 19).

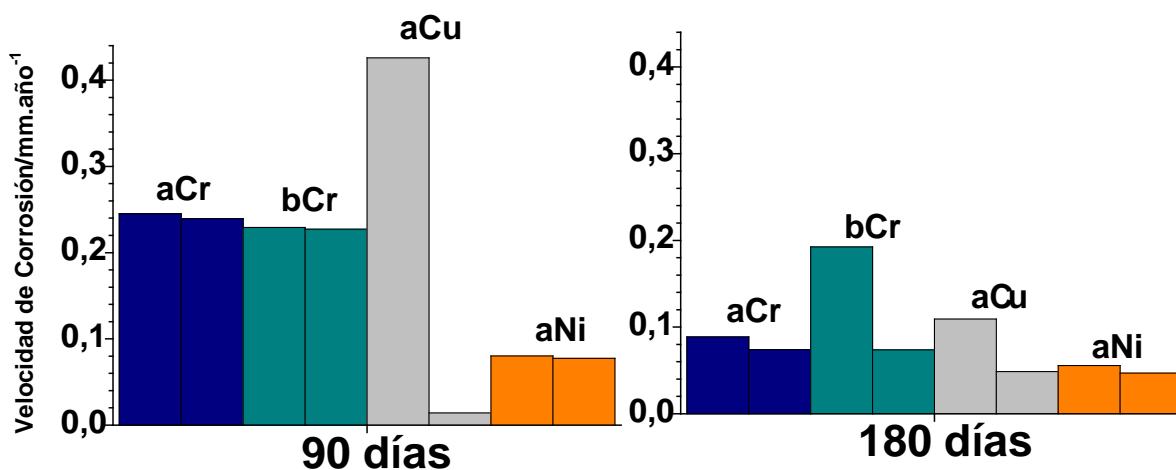


Figura 16. Comportamiento de la velocidad de corrosión para los diferentes aceros en atmósfera marina.

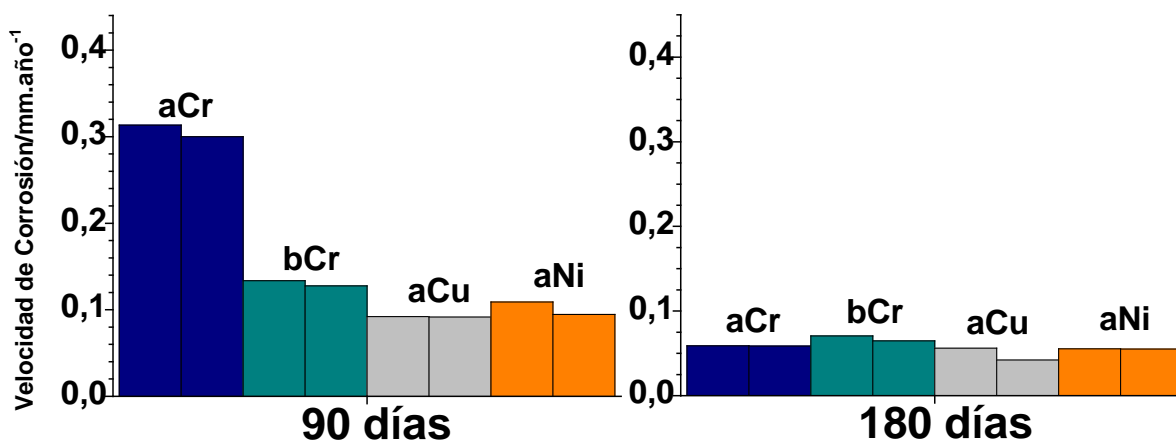


Figura 17. Comportamiento de la velocidad de corrosión para los diferentes aceros en atmósfera industrial.

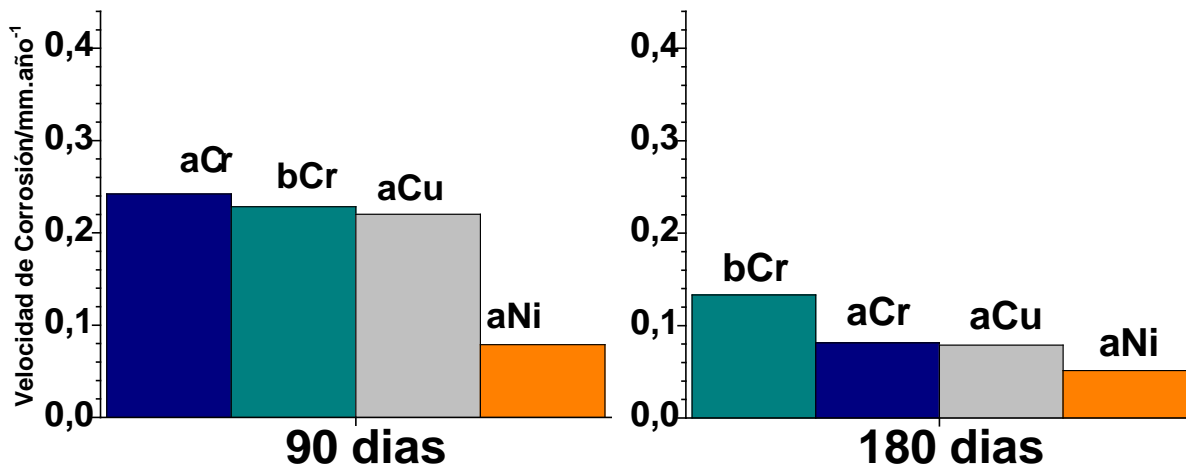


Figura 18. Comportamiento de la velocidad de corrosión promedio para los diferentes aceros en tiempos de exposición de 90 y 180 días para atmósfera marina.

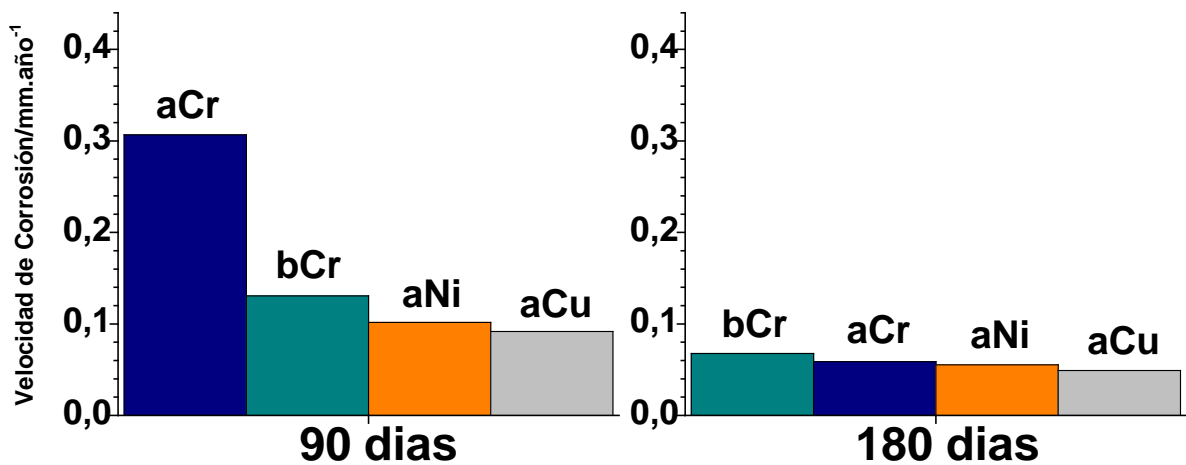


Figura 19. Comportamiento de la velocidad de corrosión promedio para los diferentes aceros en tiempos de exposición de 90 y 180 días para atmósfera industrial.

Tabla 6. Errores experimentales para las velocidades de corrosión promedio

	Atmósfera Marina		Atmósfera Industrial	
	90 días	180 días	90 días	180 días
aCr	0.242 ± 0.003	0,081 ± 0.007	0.307 ± 0.007	0.059 ± 1.15 E-4
bCr	0.228 ± 9.89 E-4	0,133 ± 0.059	0.131 ± 0.003	0.068 ± 0.003
aCu	0.220 ± 0.206	0,079 ± 0.030	0.092 ± 2.41 E-1	0.492 ± 0.007
aNi	0.079 ± 0.001	0,051 ± 0.004	0.102 ± 0.007	0.055 ± 9.65 E-5

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS DE HERRUMBRE Y LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN

Los resultados de la caracterización de las capas de herrumbre y los productos de corrosión serán presentados para las muestras expuestas durante 180 días. El orden de presentación de los resultados será primero en atmósfera industrial y luego en atmósfera marina. Las técnicas utilizadas fueron: microscopía óptica (MO) para ver la coloración de la capa de herrumbre, microscopía electrónica de barrido (SEM) para evaluar la morfología, espectroscopia de energía dispersiva (EDS) para observar la distribución de los elementos de aleación en la capa de herrumbre, difracción de rayos X (DRX) para identificar la presencia de compuestos cristalinos, espectroscopia de infrarrojo (IR) para identificar la presencia de compuestos amorfos y/o que no pudieron ser identificados por DRX, micro-espectroscopia RAMAN (ER) para localizar los compuestos en la capa de herrumbre y espectroscopia Mössbauer para cuantificar los óxidos presentes en la capa de herrumbre.

La nomenclatura utilizada para los diferentes óxidos será la siguiente: lepidocrocita (L), goethita (G), feroxita (F), hematita (H), akaganeita (A), magemita (Mh) y magnetita (M).

4.2.1 ATMÓSFERA INDUSTRIAL

4.2.1.1 Morfología por microscopía óptica y electrónica de barrido

En la figura 20 se presentan las micrografías realizadas a los aceros. De izquierda a derecha en cada imagen se observa acero, herrumbre, resina y aluminio. Todos los aceros presentan una capa de herrumbre con dos subcapas, una de color marrón en la región más externa y otra de coloración oscura en la región más interna formada a partir del acero. A pesar de que la coloración oscura de la

subcapa puede confundirse a simple vista con el color de la resina, esta se distingue por está adherida al sustrato (acero).

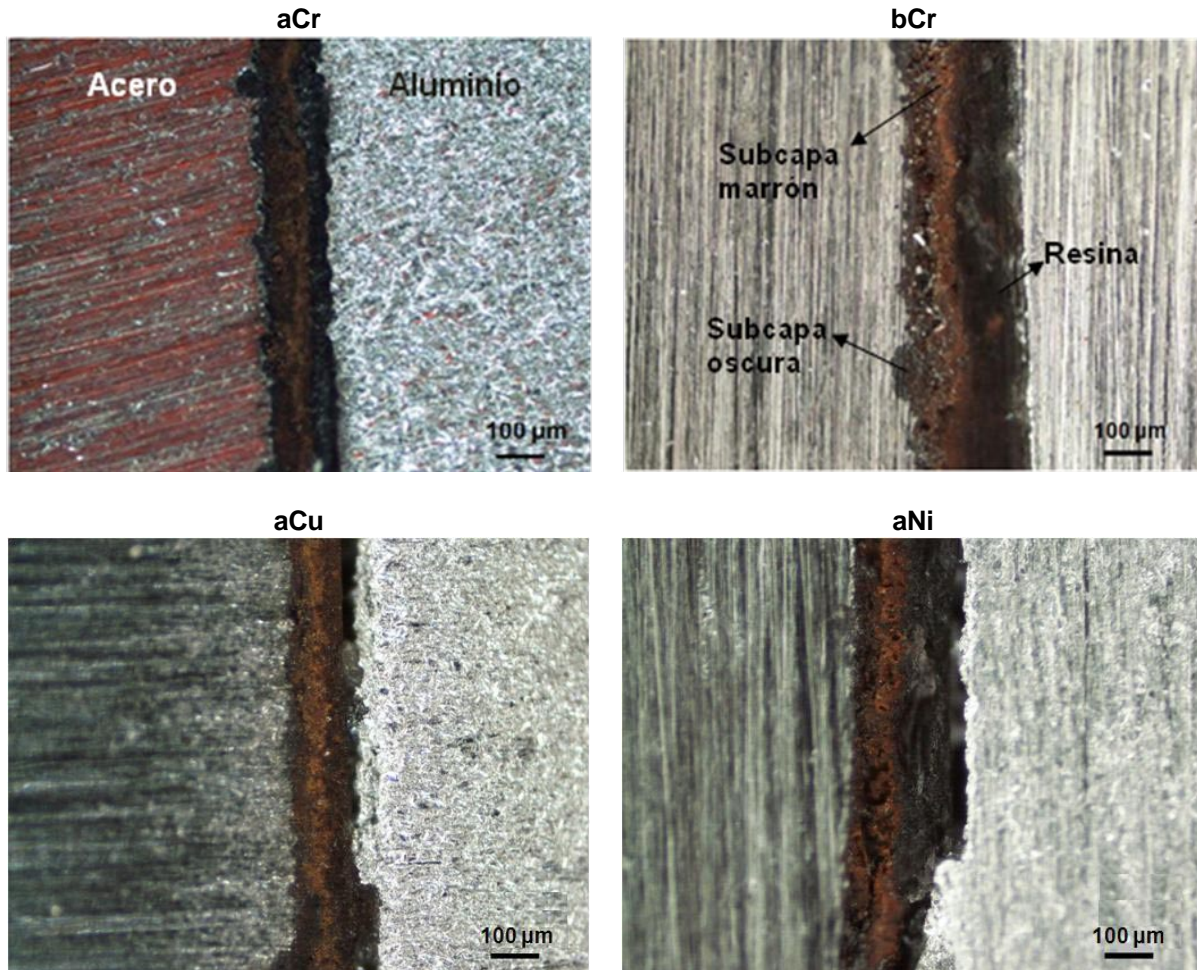


Figura 20. Imágenes por microscopía óptica de los aceros expuestos en atmósfera industrial durante 180 días

A finales de la década del 60, investigadores como Okada y colaboradores [65] señalaron la formación de subcapas como una propiedad de las herrumbres protectoras. En la actualidad, existe consenso en que, tanto los aceros al carbono como los aceros patinables dan origen a herrumbres que tienden a formar subcapas con el tiempo. Esto confirma lo observado en las imágenes, por lo tanto no existe influencia de los elementos de aleación en la estructura de la herrumbre.

La distribución de las subcapas mostradas es independiente de la naturaleza protectora de la herrumbre.

Las imágenes SEM de la figura 21 son mostradas en el modo de electrones retro-proyectados para diferenciar cada uno de los materiales que conforman la distribución para visualizar la herrumbre. En esta figura de izquierda a derecha se tiene: acero (región más clara), capa de herrumbre (región gris) y resina (región oscura). Aquí no están claramente diferenciadas las fases previamente descritas por MO a color, sin embargo se puede observar la forma de la capa de herrumbre en sitios representativos de cada muestra. Fueron observadas fisuras en las herrumbres de todos los aceros.

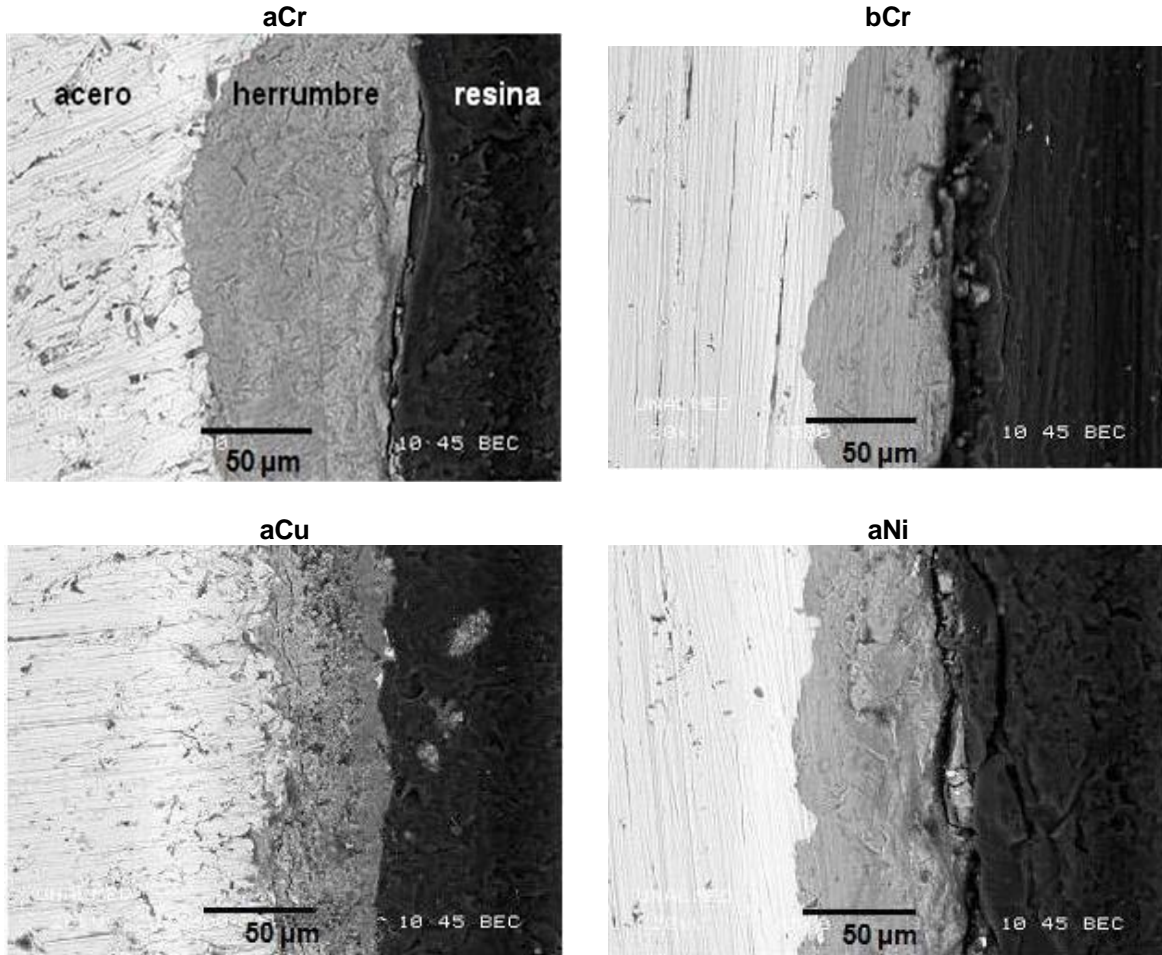


Figura 21. Imágenes SEM de los aceros expuestos en atmósfera industrial durante 180 días

La tabla 7 presenta datos comparativos entre los espesores promedio tomados a lo largo (10 mm) de toda la capa de herrumbre y las velocidades de corrosión promedio para los aceros expuestos durante 180 días. Confirmando lo encontrado en el trabajo de Ocampo [22], los aceros alto cobre y alto níquel presentaron menor velocidad de corrosión y menor espesor en las herrumbres. Sin embargo, los aceros alto y bajo cromo parecen tener comportamiento opuesto, a mayor velocidad de corrosión menor espesor promedio de la capa de herrumbre. Esto se evidenció también durante todo el tiempo del experimento, presentándose para bajo cromo, pérdidas constantes de herrumbre en la solución del ambiente expuesto producto de la baja adherencia de la misma y por consiguiente alta velocidad de corrosión.

Tabla 7. Comparación entre los valores de espesor promedio y las velocidades de corrosión de los aceros expuestos en atmósfera industrial durante 180 días

Acero	Espesor Promedio (μm)	Velocidad de corrosión Promedio (mm.año^{-1})
aCr	$85,81 \pm 7.91$	$0.05873 \pm 1.15 \text{ E-4}$
bCr	$50,74 \pm 8.84$	0.06769 ± 0.003
aCu	55.55 ± 13.01	0.04920 ± 0.007
aNi	$65,81 \pm 8.82$	$0.05527 \pm 9.65 \text{ E-5}$

4.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido con EDS

La distribución del Cr, Cu y Ni en las diferentes capas de herrumbre de los aceros fueron realizadas utilizando análisis de línea por EDS. La figura 22 muestra imágenes SEM (izquierda) de las regiones donde se realizaron los espectros (derecha). Valores de cero indican el límite entre la capa de herrumbre y la resina.

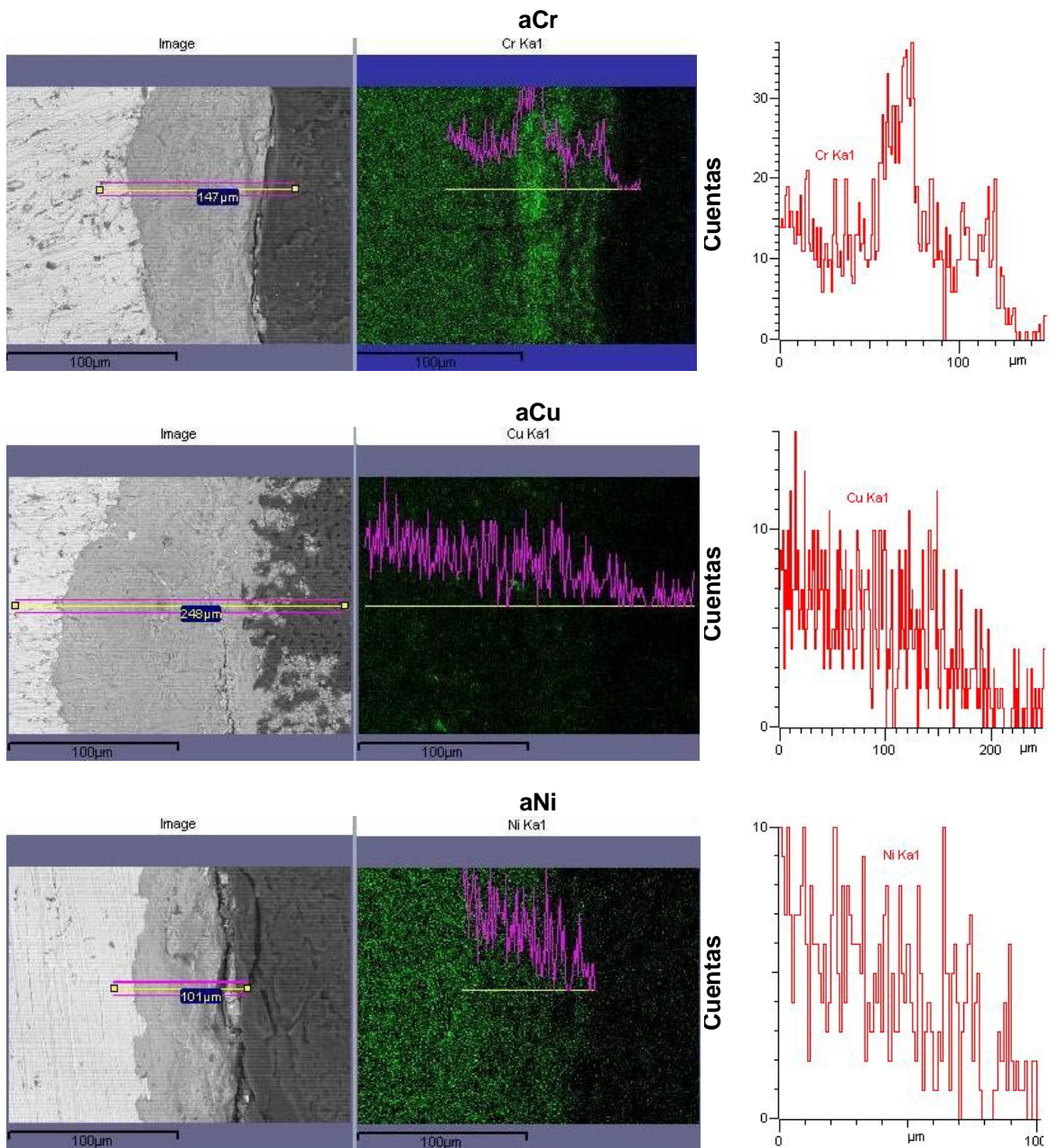


Figura 22. Imágenes SEM y barrido utilizando la técnica de análisis de línea por EDS para los aceros expuestos en ambiente industrial durante 180 días

Las imágenes para alto cromo muestran cúmulos de Cr en el intermedio de la capa de herrumbre. De acuerdo con varios estudios realizados en ensayos de campo para atmósfera industrial [51-53] la influencia del cromo en los aceros de

baja aleación promueve la formación de una capa interna amorfa de goethita sustituida con cromo, lo que posiblemente puede explicar los cúmulos de cromo en esas regiones.

En las imágenes para los aceros alto cobre y alto níquel la distribución del elemento de aleación disminuye desde el sustrato hasta la superficie de la capa de herrumbre. En tanto, para el caso de alto cobre esta distribución es más homogénea que para alto níquel.

4.2.1.3 Difracción de rayos X

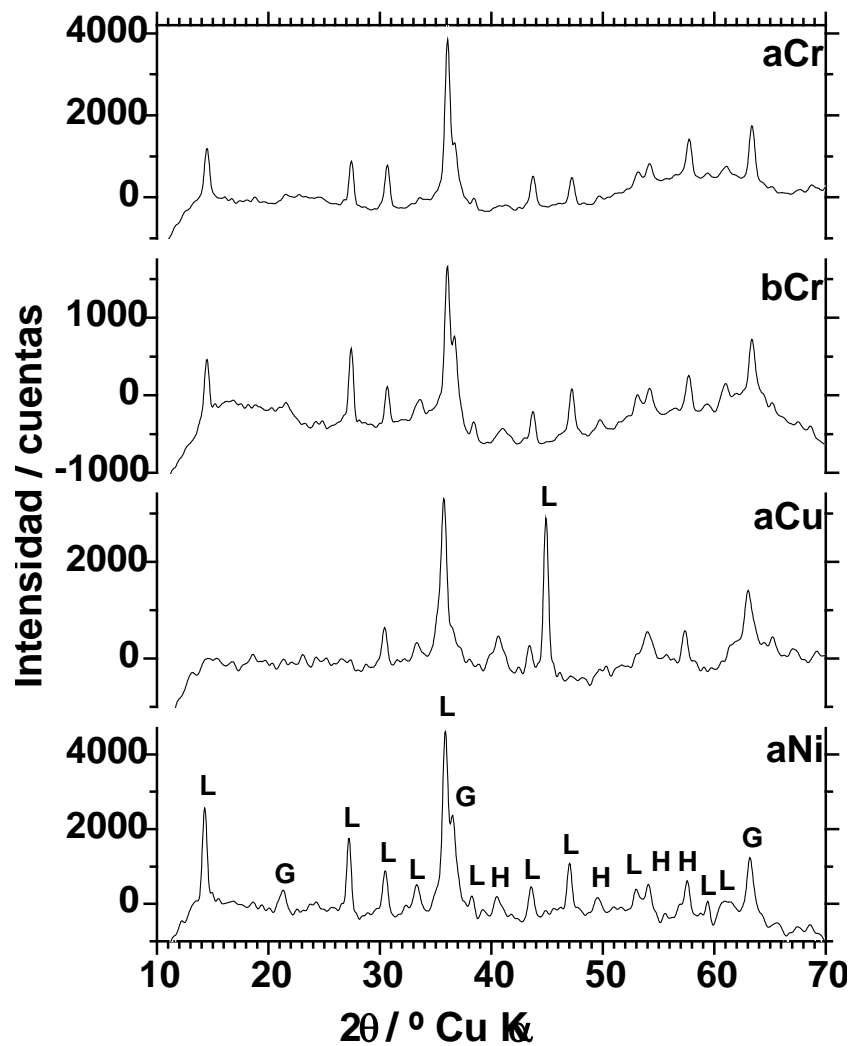


Figura 23. DRX de los aceros expuestos en atmósfera industrial durante 180 días

En la figura 23 se presentan los difractogramas para los aceros expuestos. En ellos se puede identificar la presencia de lepidocrocita, goethita y hematita.

4.2.1.4 Espectroscopia de infrarrojo

En la figura 24 se observa que la forma de los espectros es similar para todos los aceros. Las fases identificadas en los aceros fueron lepidocrocita, goethita y maghemita. Se observa la presencia de maghemita como compuesto diferente a los identificados por DRX.

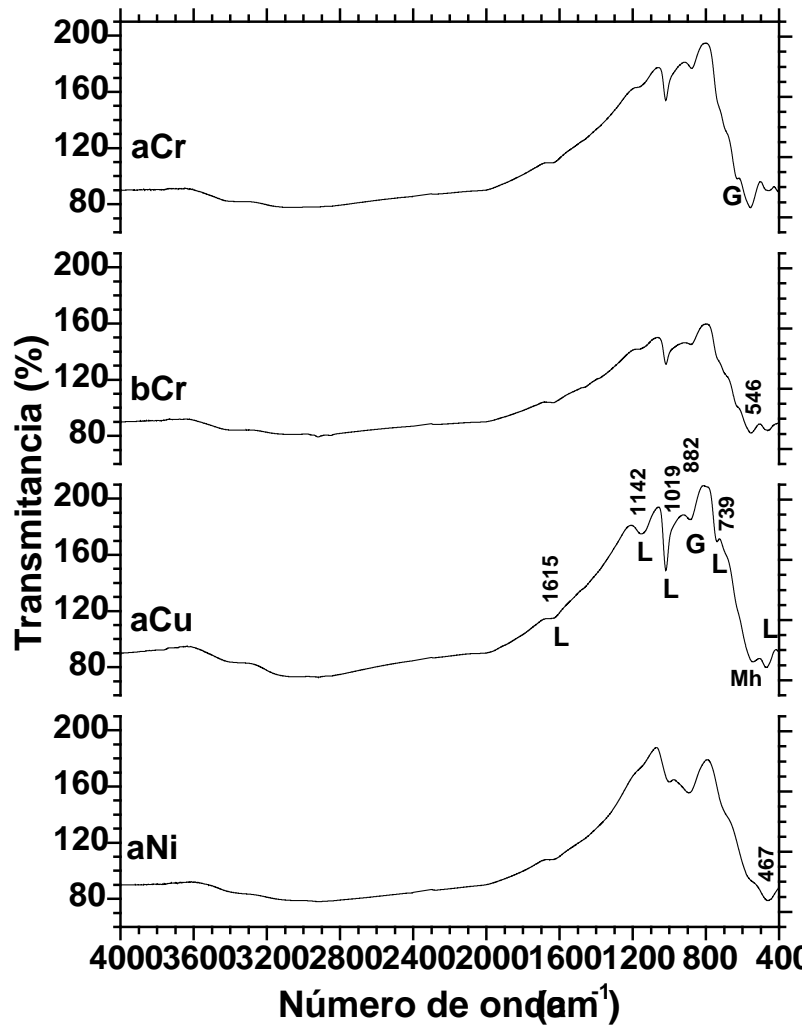


Figura 24. Espectros de infrarrojo medio para las muestras expuestas en atmósfera industrial durante 180 días.

La magnetita, que es un compuesto bastante común en la capas de herrumbres, no fue identificada por DRX ni por IR. Esto posiblemente ocurrió por estar presente en pequeñas cantidades o porque durante el proceso de raspado, no fue posible retirarlo de la superficie debido a su alta adherencia. Esto se pudo evidenciar al momento de retirar las herrumbres. Las muestras quedaron con tonalidades oscuras en las superficies. Para realizar la identificación de las fases presentes se tuvieron en cuenta las referencias [66-70].

4.2.1.5 Microscopía Raman

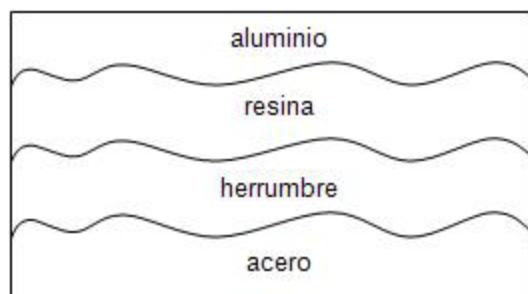


Figura 25. Esquema de la distribución de las muestras observadas al microscopio mediante los espectros Raman

En las figuras 26 a 29 son presentados los espectros Raman (columna izquierda) realizados en las regiones asignadas de las imágenes tomadas en el microscopio (columna derecha) para los aceros expuestos durante 180 días. La disposición de la muestra en el microscopio para todas las muestras se esquematiza en la figura 25. Se realizó un barrido inicial de la muestra para determinar los sitios donde se presentaban con mayor claridad regiones enrojecidas y oscuras. Las zonas rojizas están constituidas principalmente por lepidocrocita y en menor cantidad por los demás óxidos (goethita, hematita y feroxita). Las zonas negras y amarillas están constituidas principalmente por goethita y hematita. En todos los aceros se observaron espectros del mismo tipo por lo tanto no fue detectada ninguna influencia de los elementos de aleación sobre la composición y la distribución de la capa de herrumbre. Para realizar la identificación de las fases presentes se tuvieron en cuenta las referencias [71-76].

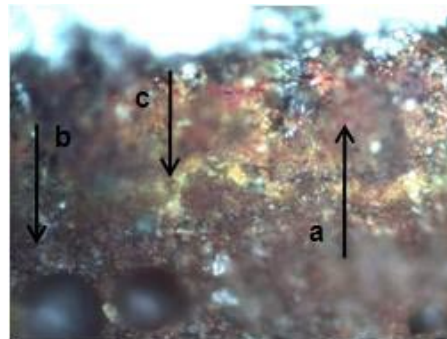
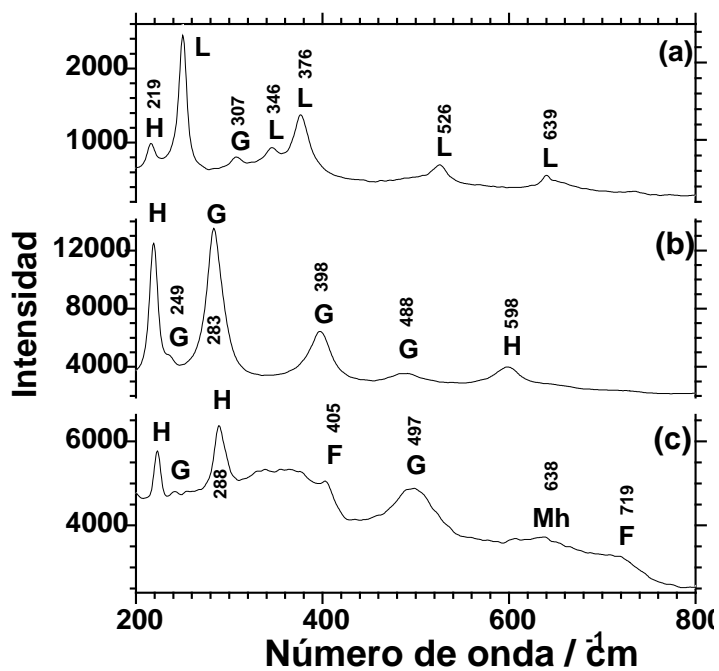


Figura 26. Espectros Raman para aceros alto cromo expuestos en atmósfera industrial durante 180 días. a) región roja, b) región negra, c) región amarilla.

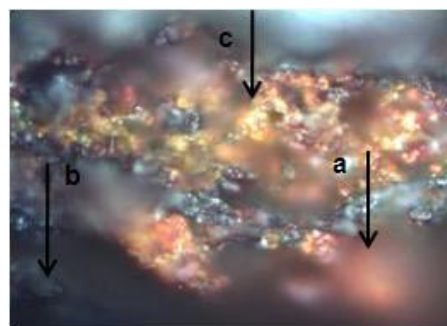
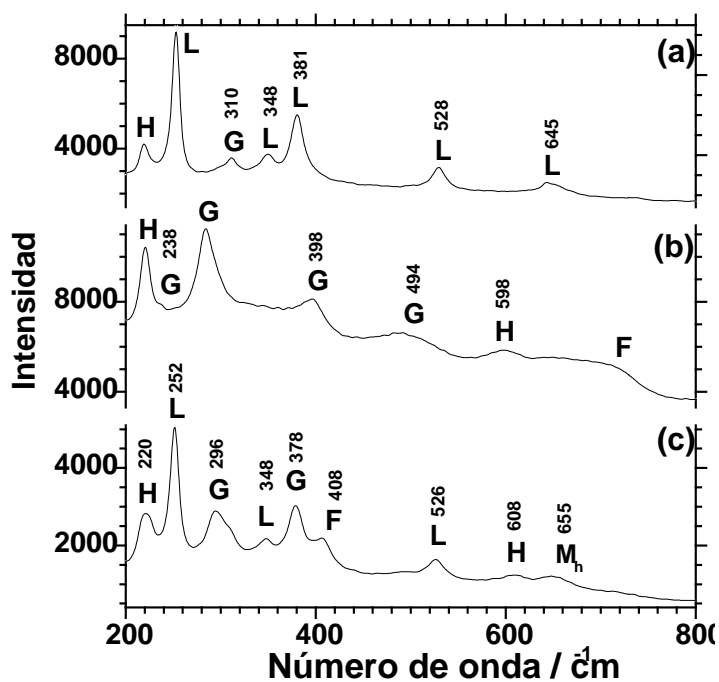


Figura 27. Espectros Raman de la aleación de bajo cromo expuestos en atmósfera industrial durante 180 días. a) zona roja, b) zona negra, c) zona amarilla.

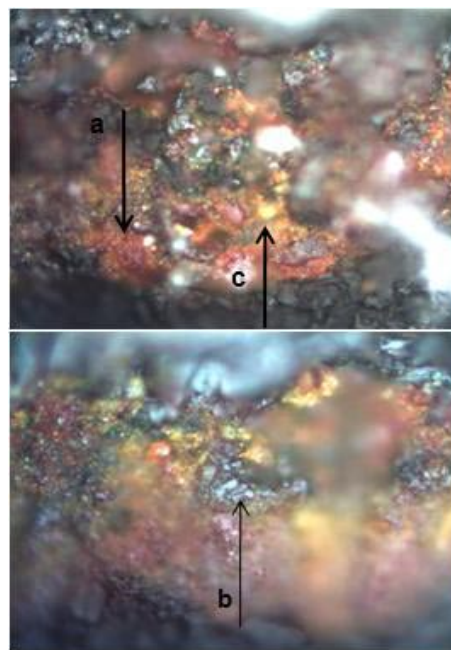
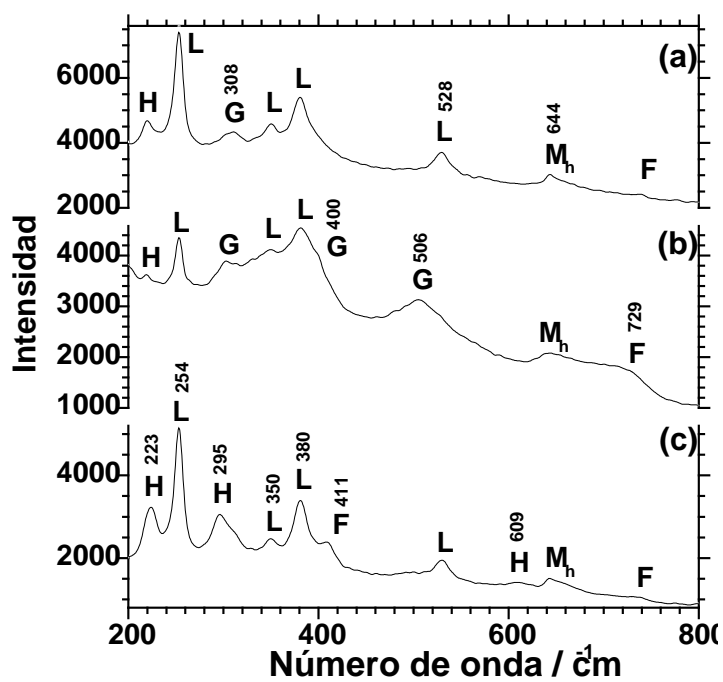


Figura 28. Espectros Raman de los aceros alto cobre expuestos en atmósfera industrial durante 180 días. a) región roja, b) región negra, c) región amarilla.

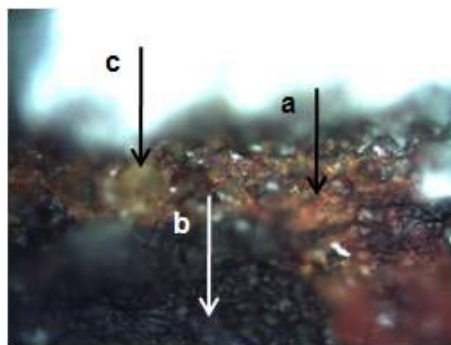
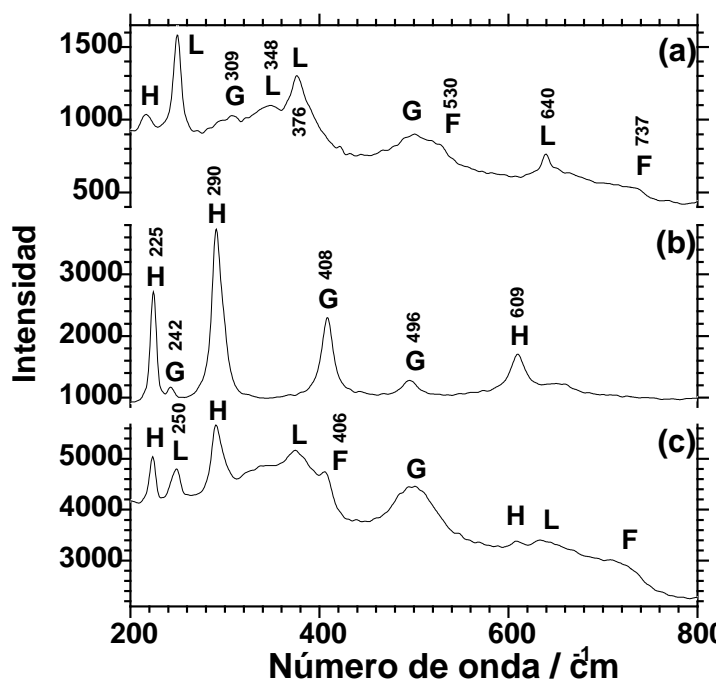


Figura 29. Espectros Raman de los aceros alto níquel expuestos en atmósfera industrial durante 180 días. a) zona roja, b) zona negra, c) zona amarilla

4.2.1.6 Espectroscopia Mössbauer a 300 K

En las figuras 30 y 31 son presentados los espectros Mössbauer a 300 K. Se observa la presencia de sextetos y de un doblete bien definido debido a la presencia de especies paramagnéticas. El espectro para alto cromo fue obtenido con 380.000 cuentas y el espectro para bajo cromo con 180.000 cuentas. Se evidencia para los dos aceros la presencia de dos sextetos para goethita y maghemita y un doblete para lepidocrocita.

Los parámetros obtenidos en los ajustes del espectro Mössbauer para los aceros, son mostrados en las tablas 8 y 9. DI es el desvío isomérico en relación a la desviación que tiene el espectro con respecto al obtenido por calibración para el Fe puro (αFe), en mm s^{-1} . GA es el ancho de línea, en mm s^{-1} y evidencia el orden de la muestra con respecto al Fe. H1 está relacionado con el porcentaje de área y con el número de cuentas correspondientes al subespectro. SQ es el desplazamiento cuadrupolar, en mm s^{-1} , indica la primera interacción dipolar y el gradiente de campo eléctrico. Cuando se presenta un doblete, SQ es desdoblamiento cuadrupolar, cuando se presenta un sextete este SQ es un Desvío cuadrupolar. CH, es el campo hiperfino, en Teslas.

En estas tablas el porcentaje de área H1, con el número de cuentas correspondientes, evidencia mayor cantidad de lepidocrocita, seguida por maghemita y en un poco de menor proporción goethita.

Para determinar las cantidades relativas de los óxidos presentes en las herrumbres de los diferentes aceros sería necesario realizar los espectros a temperaturas más bajas, por lo tanto esto queda pendiente para un trabajo posterior.

Igualmente queda pendiente la realización de los espectros Mössbauer para los aceros alto cobre y alto níquel, pues, debido a la poca disponibilidad de equipos en el país no se logró realizar la totalidad de muestras por medio de esta técnica.

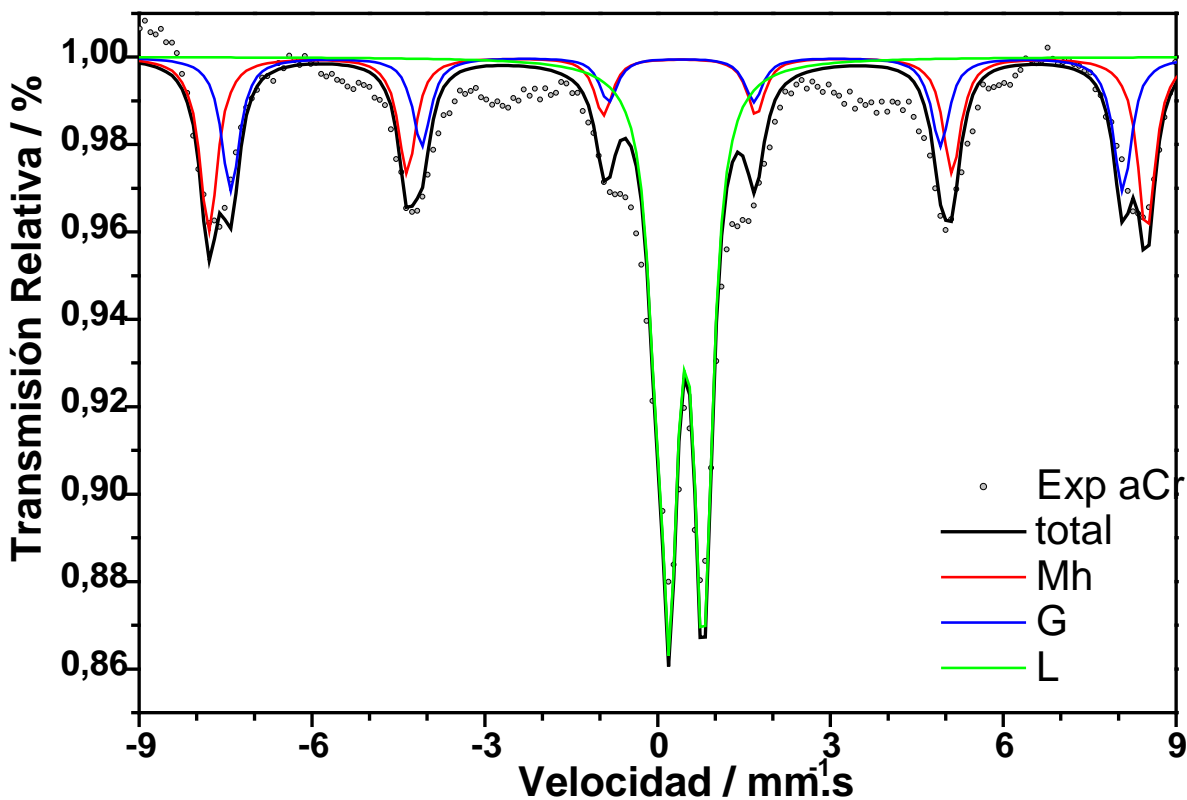


Figura 30. Espectro Mössbauer con ajustes de fases para alto cromo a 300 K expuesto en atmósfera industrial durante 180 días.

Tabla 8. Parámetros de ajuste de los espectros Mössbauer a 300 K de los aceros alto cromo expuestos en atmósfera industrial durante 180 días. Errores estimados de ± 0.01 .

	DI [mm s ⁻¹]	GA [mm s ⁻¹]	H1 [cuentas]	SQ [mm s ⁻¹]	CH [TESLA]
ESPECTRO 1 (Mh)	0.21	0.3	65153.27	-0.03	50.27
ESPECTRO 2 (G)	0.21	0.3	51269.73	-0.07	47.79
ESPECTRO 3 (L)	0.29	0.3	96521.23	0.61	0.00

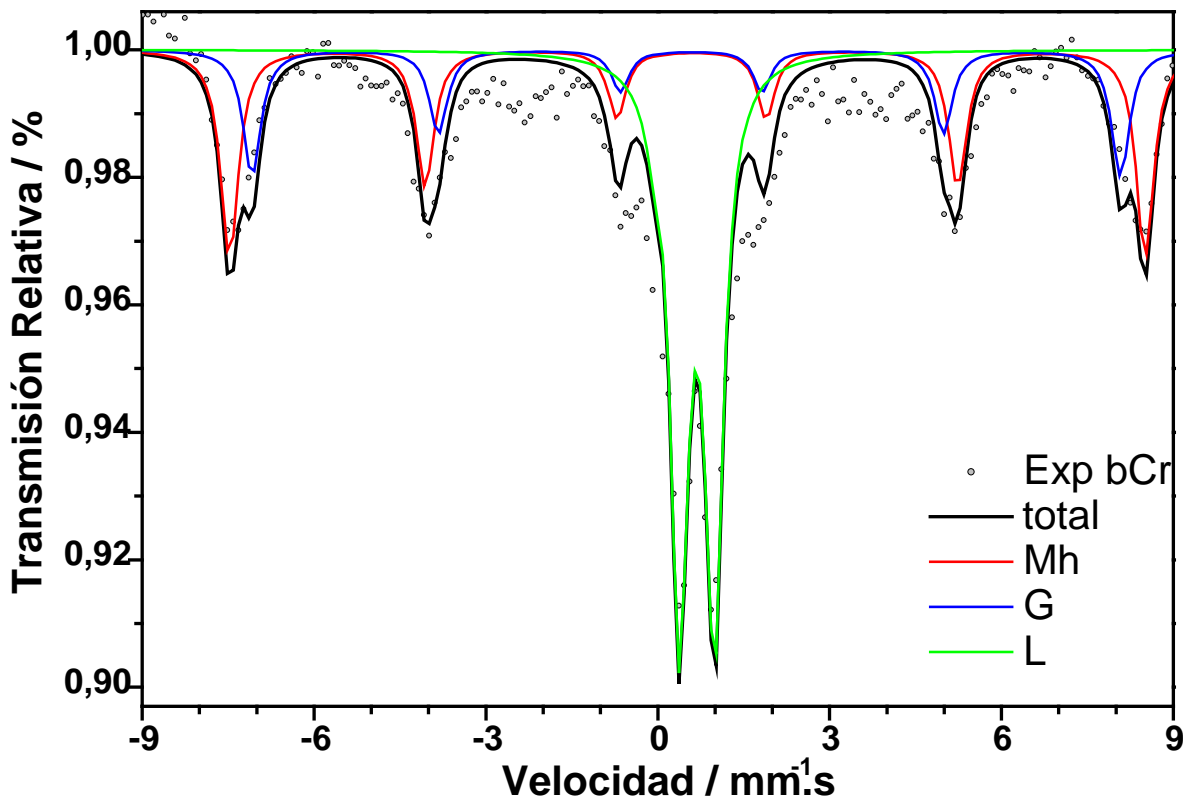


Figura 31. Espectro Mössbauer con ajustes de fases para bajo cromo a 300 K expuesto en atmósfera industrial durante 180 días.

Tabla 9. Parámetros de ajuste de los espectros Mössbauer a 300 K de los aceros bajo cromo expuestos en atmósfera industrial durante 180 días. Errores estimados de ± 0.01 .

	DI [mm s ⁻¹]	GA [mm s ⁻¹]	H1 [cuentas]	SQ [mm s ⁻¹]	CH [TESLA]
ESPECTRO 1 (Mh)	0.39	0.3	24768.56	-0.07	49.36
ESPECTRO 2 (G)	0.38	0.3	15934.49	-0.08	46.79
ESPECTRO 3 (L)	0.48	0.3	32507.66	0.62	0.00

4.2.2 ATMÓSFERA MARINA

4.2.2.1 Morfología por microscopía óptica y electrónica de barrido

En la figura 32 se presentan las micrográficas realizadas en el microscopio óptico. De izquierda a derecha en cada imagen se observa acero, herrumbre, resina y aluminio. La capa de herrumbre está formada por áreas bien diferenciadas en dos subcapas, una de color marrón en la región más externa y otra de coloración oscura en la región más interna formada a partir del acero. El aspecto general de las herrumbres formadas en atmósfera marina es similar a las formadas en atmósfera industrial.

Las imágenes SEM de la figura 33 son mostradas en el modo de electrones retro-proyectados para diferenciar cada uno de los diferentes materiales que conforman el montaje para visualizar la herrumbre. En esta figura de izquierda a derecha se tiene: acero (región más clara), capa de herrumbre (región gris) y resina (región oscura). Los aceros alto y bajo cromo presentan ranuras a lo largo de toda la herrumbre. Los aceros alto cobre y níquel no presentan ranuras como los aceros con contenidos de cromo lo que evidencia una mejor adherencia de la capa de herrumbre.

Los valores de espesores promedios de las capas de herrumbre a lo largo de todas las muestras son presentados en la tabla 9. Al igual que en los aceros expuestos a atmósfera industrial, estos aceros presentaron comportamientos diferenciados para alto y bajo cromo con respecto a alto cobre y níquel. Para los aceros alto y bajo cromo a mayor velocidad de corrosión, menor espesor de la capa de herrumbre. En los aceros alto cobre y níquel a mayor velocidad de corrosión mayor espesor en la capa de herrumbre.

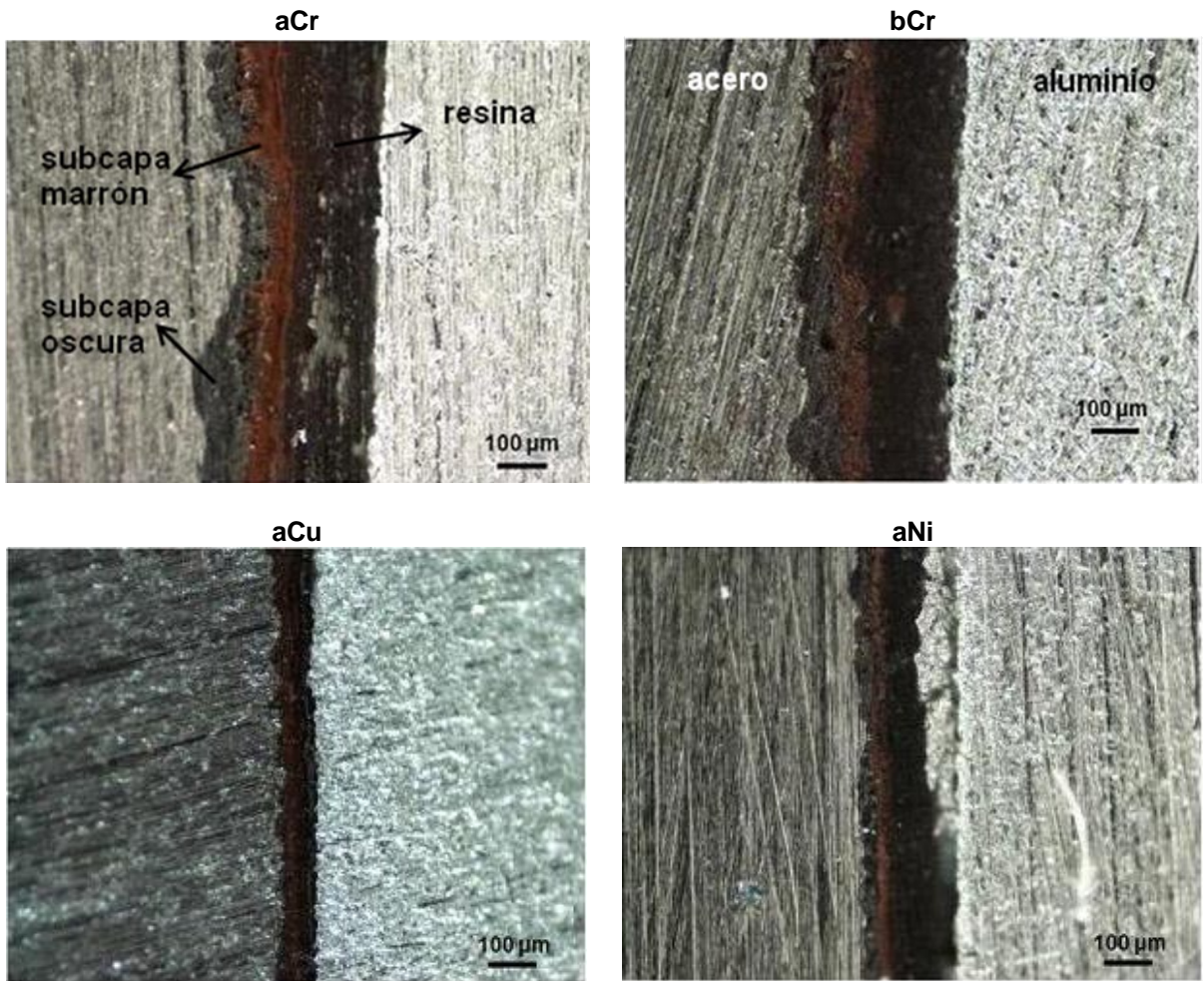


Figura 32. Imágenes por microscopía óptica de los aceros expuestos en atmósfera marina durante 180 días

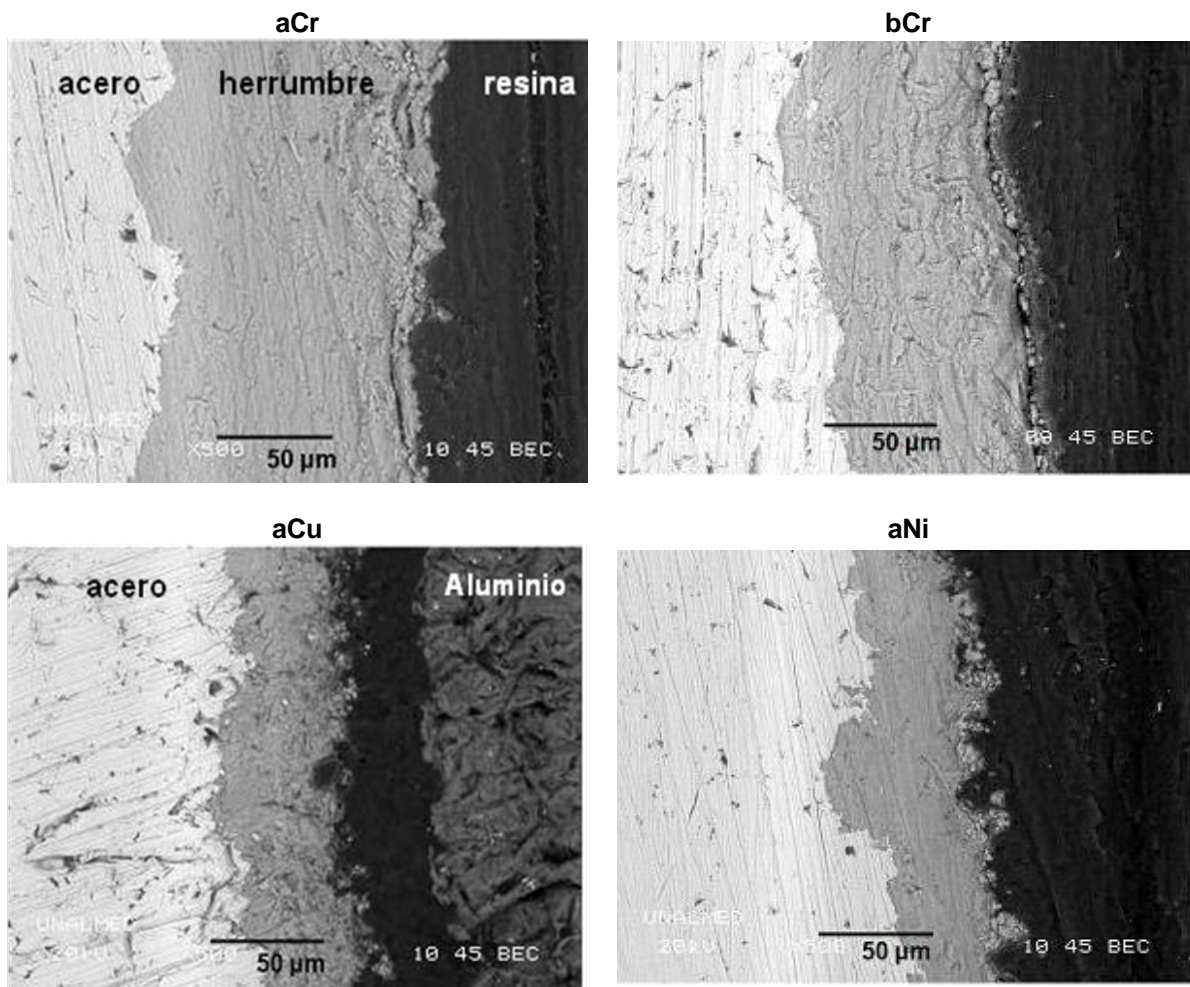


Figura 33. Imágenes SEM de los aceros expuestos en atmósfera marina durante 180 días

Tabla 10. Comparación entre los valores de espesor promedio y las velocidades de corrosión de los aceros expuestos en atmósfera marina durante 180 días

Acero	Espesor Promedio (μm)	Velocidad de corrosión Promedio ($\text{mm}\cdot\text{a}\cdot\text{a}\text{ño}^{-1}$)
aCr	$108,37 \pm 16.16$	$0,08132 \pm 0.007$
bCr	$82,88 \pm 7.92$	$0,13308 \pm 0.059$
aCu	49.30 ± 5.37	$0,07888 \pm 0.030$
aNi	46.95 ± 2.41	$0,05126 \pm 0.004$

4.2.2.2 Microscopía electrónica de barrido con EDS

La figura 34 muestra imágenes SEM (izquierda) de las regiones donde se realizaron los espectros (derecha). Valores de cero indican el límite entre la herrumbre y la resina.

Las imágenes para alto cromo muestran cúmulos de Cr distribuidos longitudinalmente en la capa de herrumbre. Al igual que en los aceros expuestos a atmósfera industrial, se puede evidenciar la formación de goetita sustituida por cromo.

Los aceros alto cobre y alto níquel presentan la distribución del elemento de aleación disminuyendo desde el sustrato hasta la superficie de la capa de herrumbre. En atmósfera marina el Ni en los aceros alto níquel muestran una distribución más homogénea que el Cu en los aceros alto cobre.

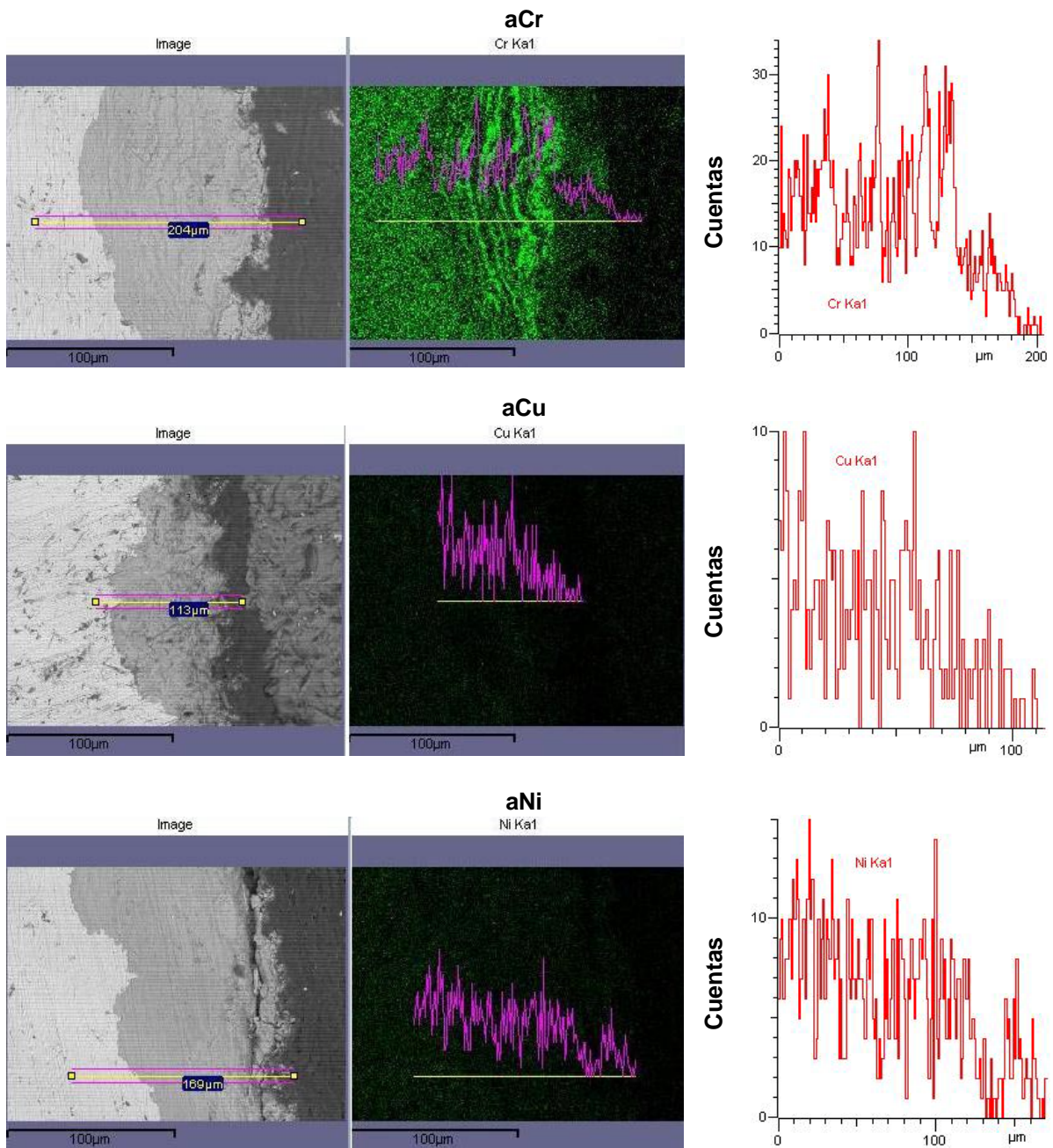


Figura 34. Imágenes SEM y barrido utilizando la técnica de análisis de línea por EDS para los aceros expuestos en ambiente marino durante 180 días

4.2.2.3 Difracción de rayos X

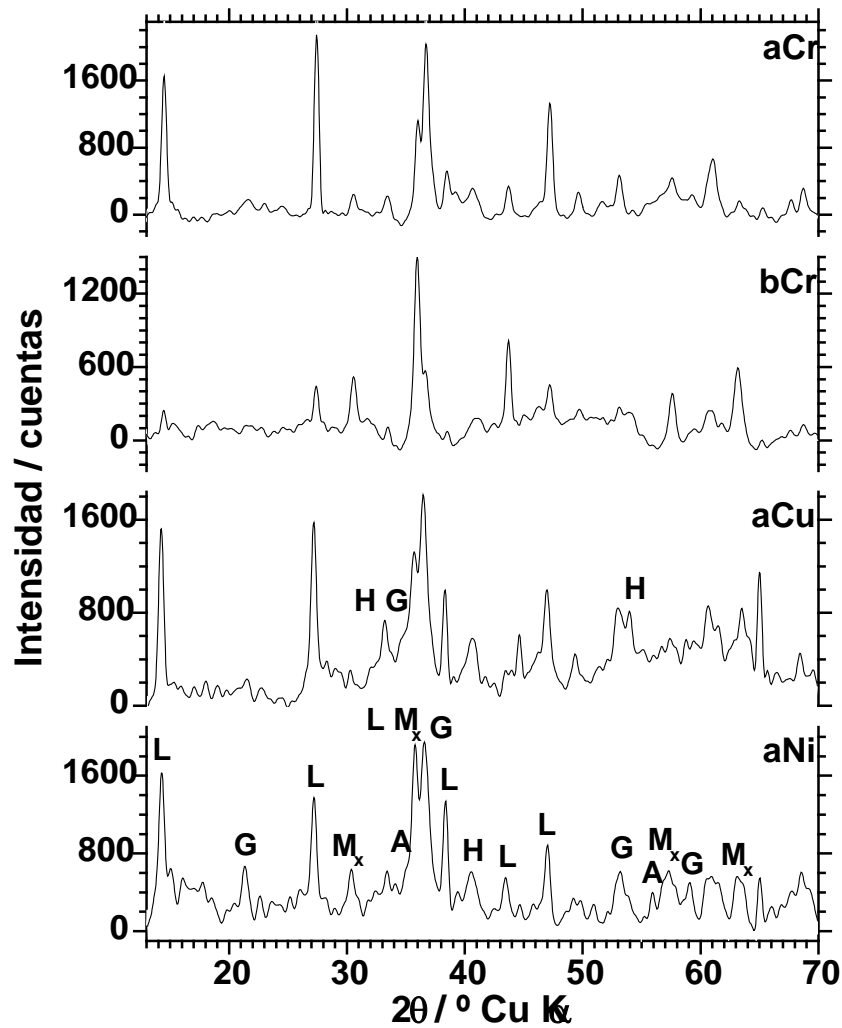


Figura 35. DRX de los aceros expuestos en atmósfera marina durante 180 días

En la figura 35 son mostrados los difractogramas de las muestras expuestas en atmósfera marina durante 180 días. Se observa la similitud para todos los aceros y se revela la presencia de lepidocrocita, goethita, hematita, akaganeita y un compuesto M_x que puede ser magnetita o maghemita, debido a que la diferenciación entre estos dos compuestos por DRX es difícil.

4.2.2.4 Espectroscopia de infrarrojo

En la figura 36 son presentados los espectros de infrarrojo medio para los aceros. Se reveló la presencia de lepidocrocita, goethita, maghemita y akaganeita. Estos dos últimos óxidos son típicos de atmósfera marina. No se revela la presencia de compuestos nuevos con relación a DRX. Para realizar la identificación de las fases presentes se tuvieron en cuenta las referencias [66-70].

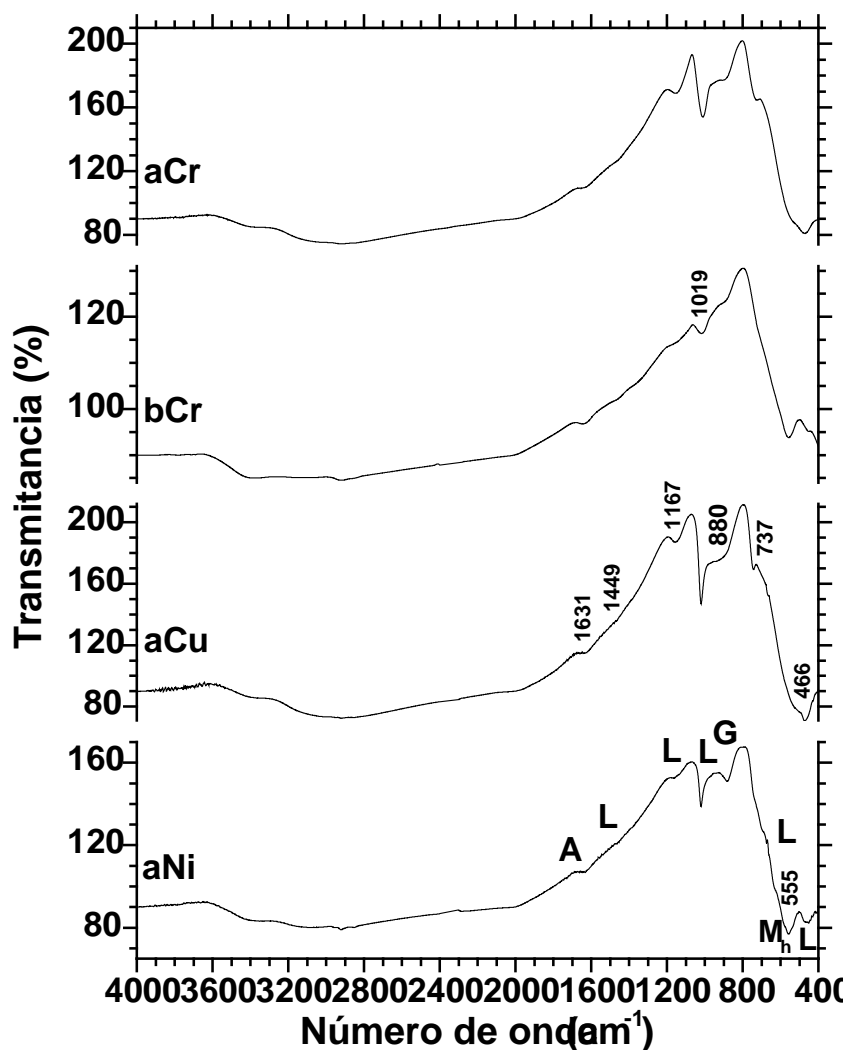


Figura 36. Espectros de infrarrojo medio para los aceros expuestos en atmósfera marina durante 180 días.

4.2.2.5 Microscopía Raman

En las figura 37 a 40 son presentados los espectros (columna izquierda) realizados en las regiones señaladas de las imágenes tomadas en el microscopio óptico (columna derecha) para los aceros expuestos en atmósfera marina durante 180 días. Coherente con los resultados de infrarrojo y difracción de rayos X, en Raman se identificó lepidocrocita, goethita, akaganeita y maghemita. También fue identificada hematita, que posiblemente está en contenidos mucho más bajos que los identificados por infrarrojo y difracción de rayos X. Las regiones rojizas muestran mayor cantidad de compuestos de lepidocrocita y menor cantidad de los demás óxidos. Las regiones negra y amarilla muestran mayor cantidad de hematita y goethita, en menor cantidad lepidocrocita, maghemita y akaganeita. Para realizar la identificación de las fases presentes se tuvieron en cuenta las referencias [71-76].

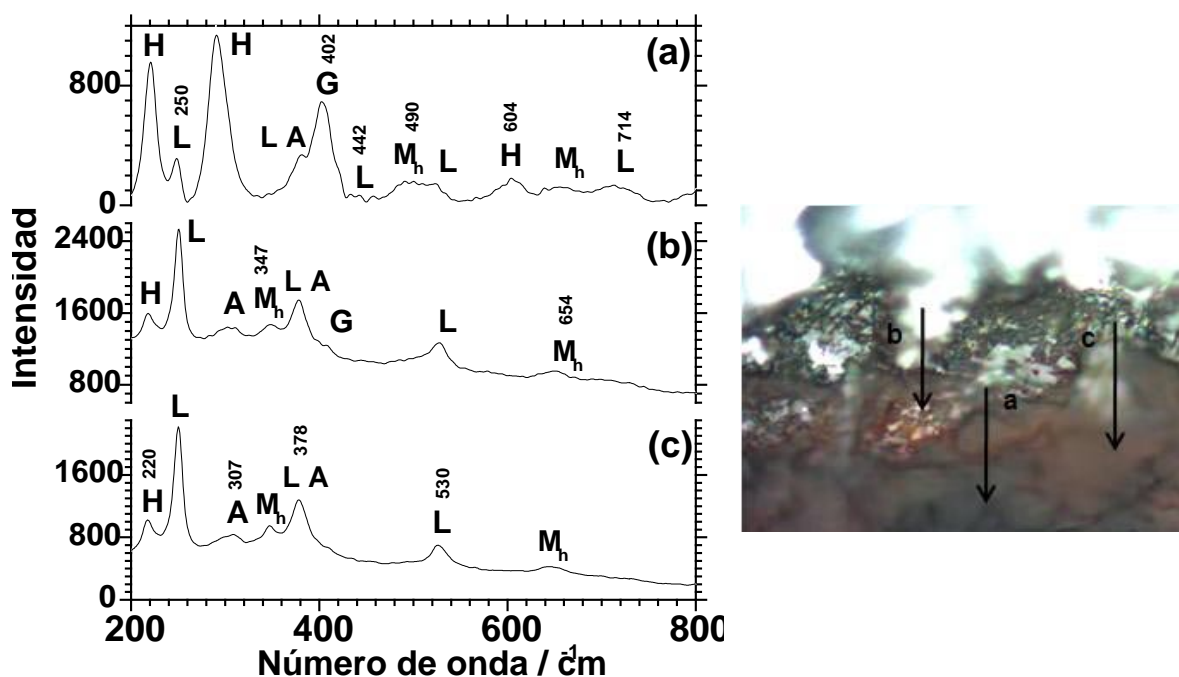


Figura 37. Espectros Raman de aceros alto cromo expuestos en atmósfera marina durante 180 días. a) región negra, b) región amarilla, c) región roja.

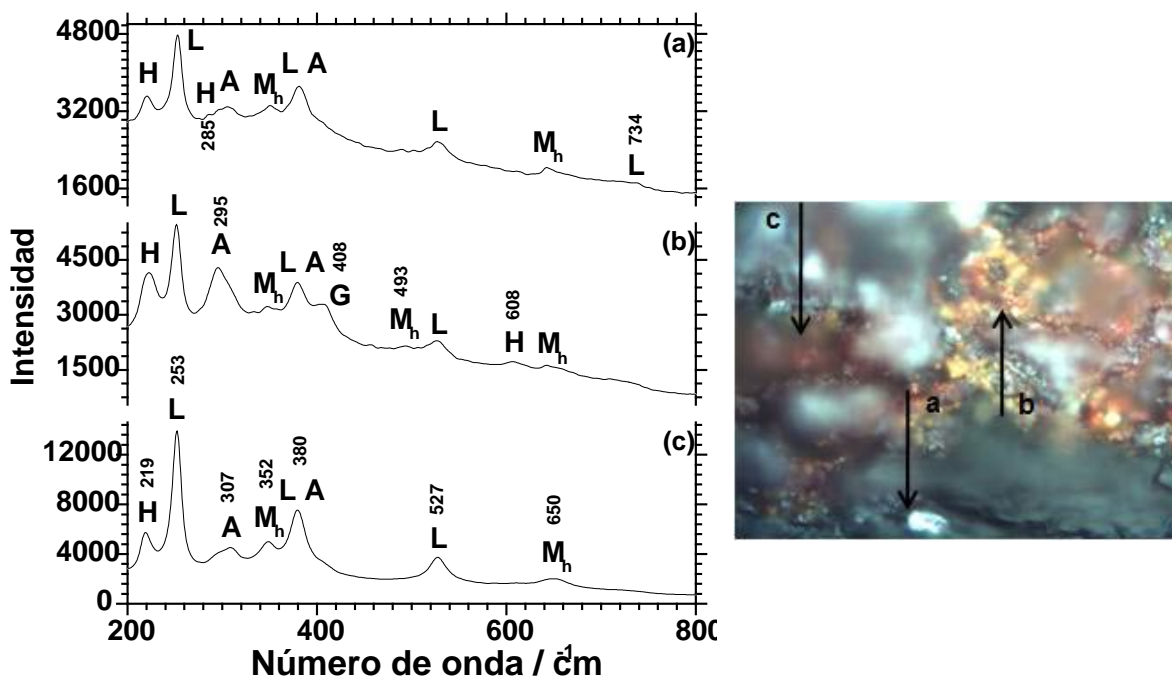


Figura 38. Espectros Raman de aceros bajo cromo expuestos en atmósfera marina durante 180 días. a) zona negra, b) zona amarilla, c) zona roja.

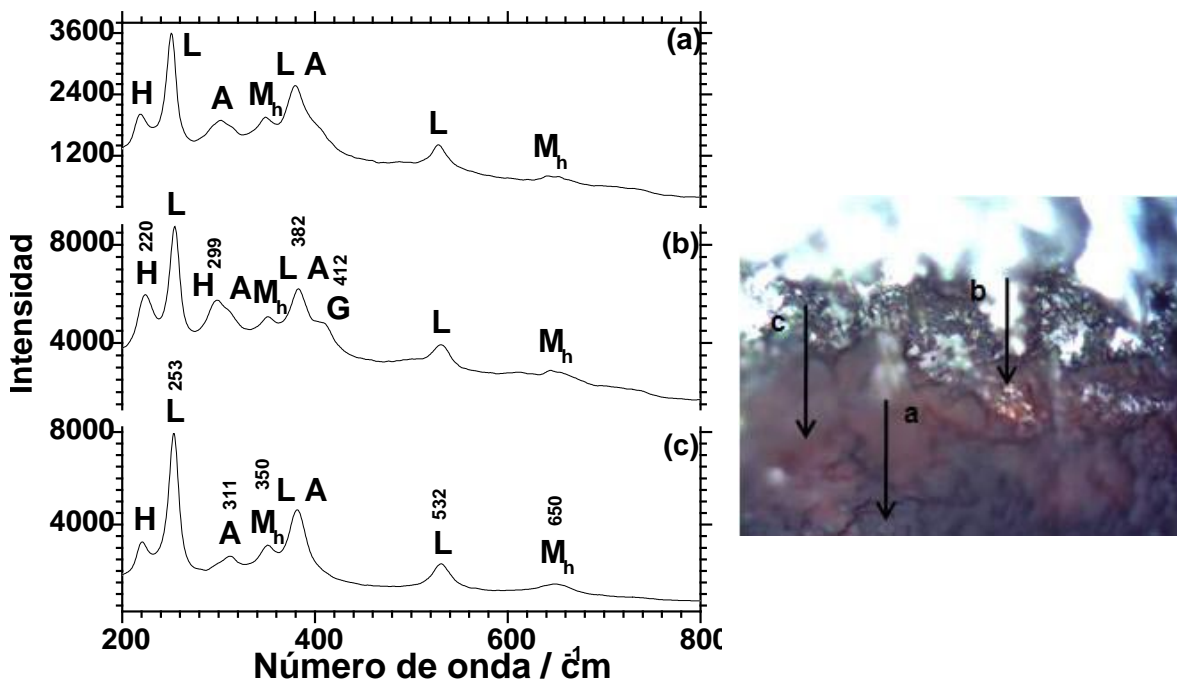


Figura 39. Espectros Raman de aceros alto cobre expuestos en atmósfera marina durante 180 días. a) región negra, b) región amarilla, c) región roja.

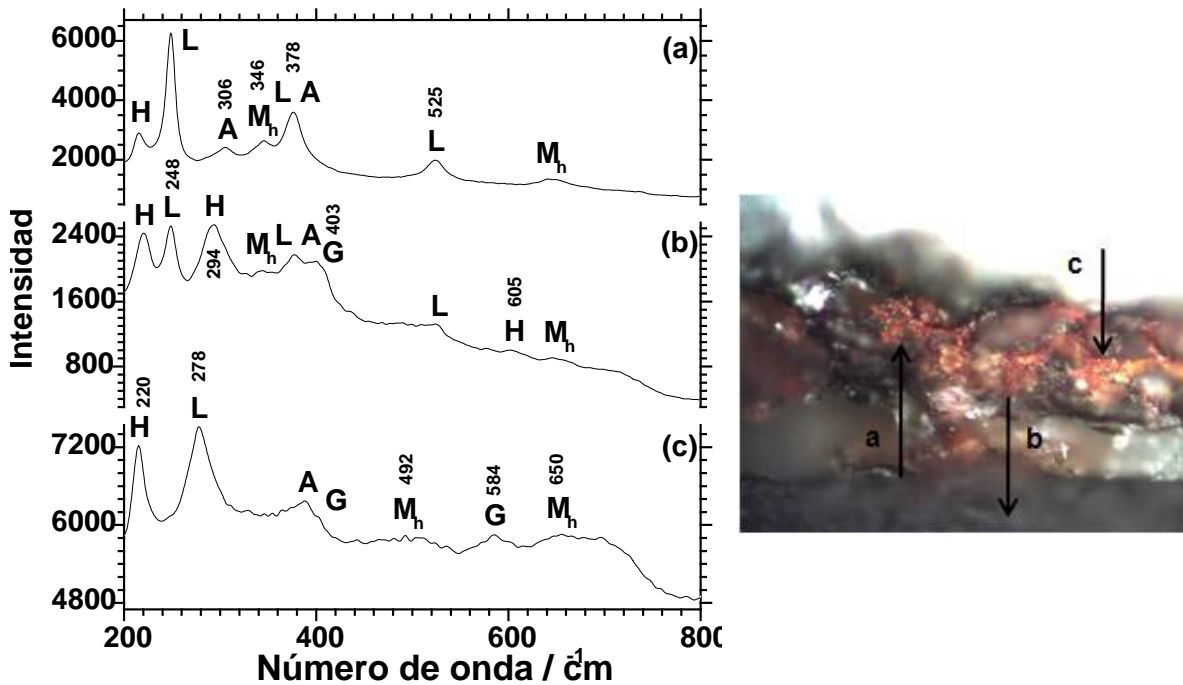


Figura 40. Espectros Raman de aceros alto níquel expuestos en atmósfera marina durante 180 días. a) zona roja, b) zona negra, c) zona amarilla

4.2.2.6 Espectroscopia Mössbauer a 300 K

En las figuras 41 a 42 son presentados los espectros Mössbauer a 300 K para los aleaciones de aCr. Se observa la presencia de sextetos y de un doblete bien definido debido a la presencia de especies paramagnéticas. El espectro para alto cromo fue obtenido con 309.000 cuentas y el espectro para bajo cromo con 314.000 cuentas. Se evidencia para los dos aceros la presencia de dos sextetos para goethita y maghemita y un doblete para lepidocrocita. La tabla 11 muestra los parámetros utilizados en el ajuste de los espectros, presentando mayor cantidad de lepidocrocita, seguida por maghemita y en menor cantidad goethita. La tabla 12 muestra en el parámetro H1, una diferencia de los espectros, presenta mayor cantidad para maghemita, seguida de lepidocrocita y en menor cantidad goethita. La presencia de magnetita en las capas de herrumbre de los aceros expuestos

tanto en atmósfera industrial como en marina podría ser realizada haciendo espectros Raman o medidas de DRX sobre la superficie de los aceros con la capa adherente (que no se consiguió eliminar con el bisturí).

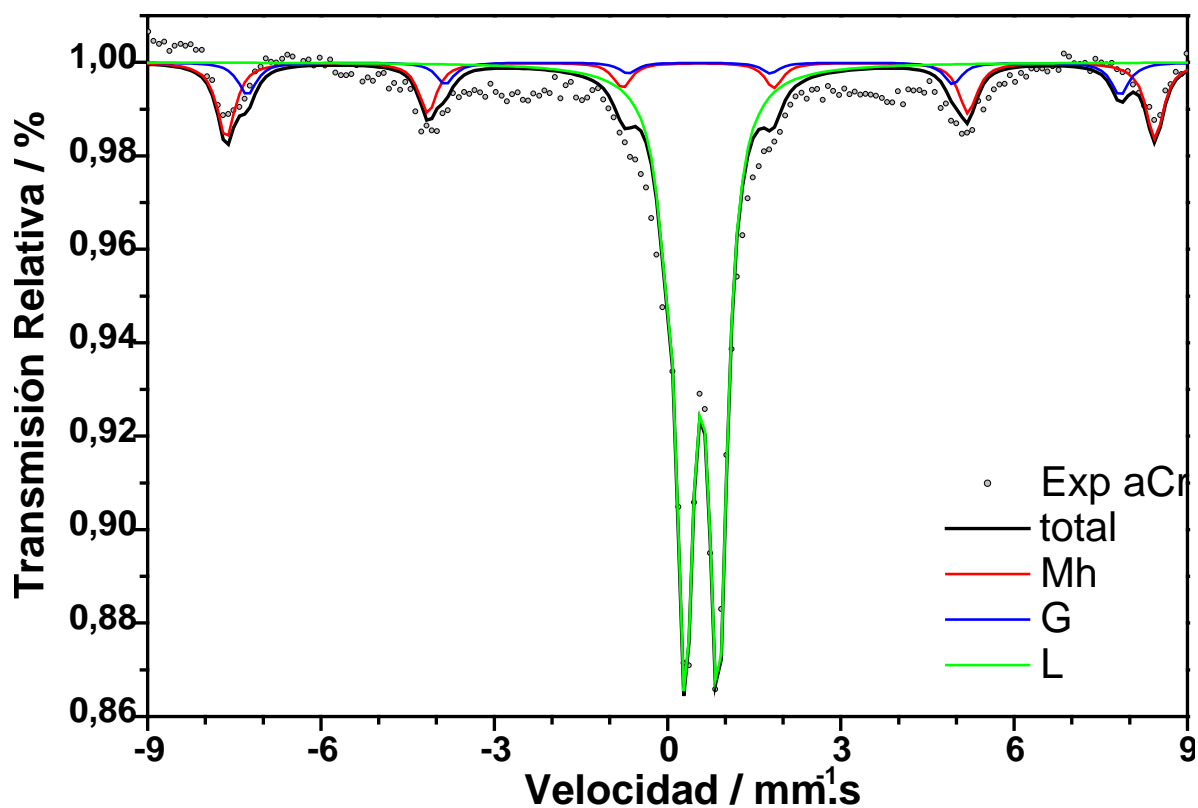


Figura 41. Espectro Mössbauer con ajustes de fases para aceros alto cromo a 300 K expuestos en atmósfera marina durante 180 días.

Tabla 11. Parámetros de ajuste de los espectros Mössbauer a 300 K de aceros alto cromo expuestos en atmósfera marina durante 180 días. Errores estimados de ± 0.01 .

	DI [mm s ⁻¹]	GA [mm s ⁻¹]	H1 [cuentas]	SQ [mm s ⁻¹]	CH [TESLA]
ESPECTRO 1 (Mh)	0.27	0.3	22453.63	-0.13	49.65
ESPECTRO 2 (G)	0.26	0.3	11074.89	-0.27	46.65
ESPECTRO 3 (L)	0.38	0.3	77080.73	0.58	0.00

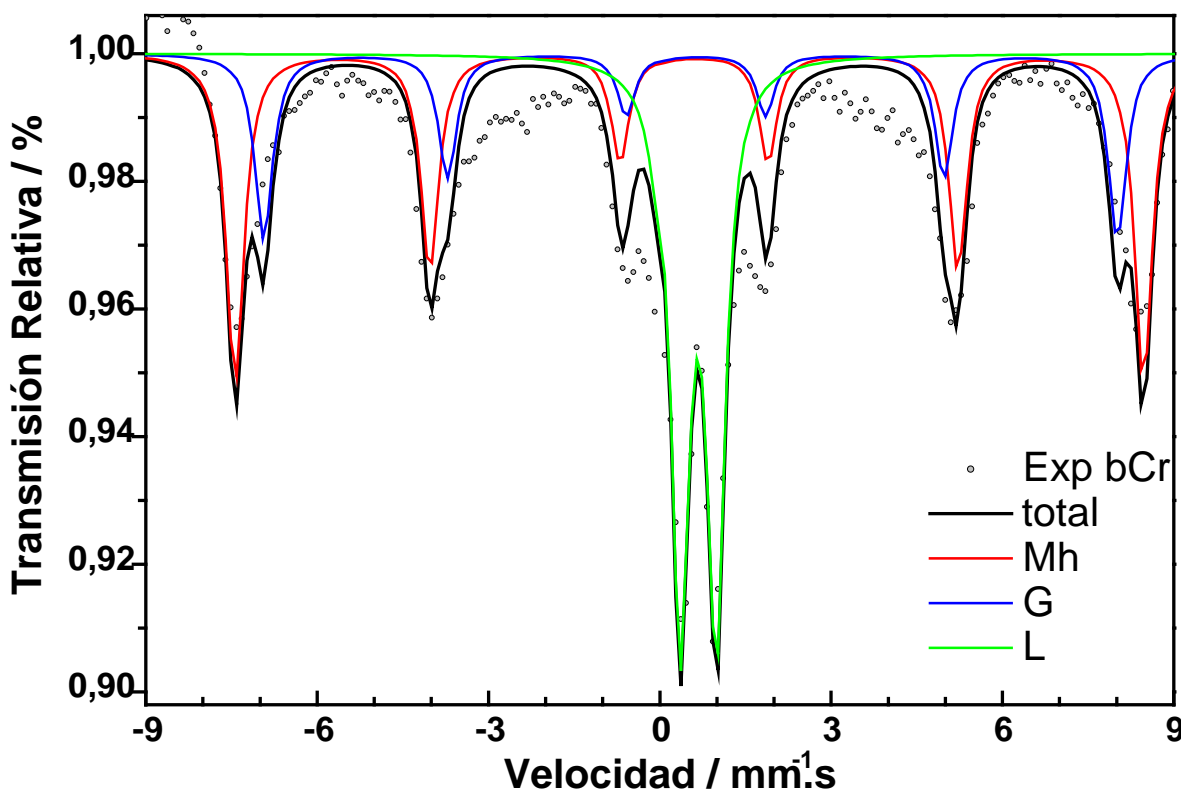


Figura 42. Espectro Mössbauer con ajustes de fases para aceros bajo cromo a 300 K expuestos en atmósfera marina durante 180 días.

Tabla 12. Parámetros de ajuste de los espectros Mössbauer a 300 K de aceros bajo cromo expuestos en atmósfera marina durante 180 días. Errores estimados de ± 0.01 .

	DI [mm s ⁻¹]	GA [mm s ⁻¹]	H1 [cuentas]	SQ [mm s ⁻¹]	CH [TESLA]
ESPECTRO 1 (Mh)	0.40	0.3	68002.28	-0.08	49.12
ESPECTRO 2 (G)	0.43	0.3	40398.02	-0.09	46.13
ESPECTRO 3 (L)	0.47	0.3	57939.26	0.63	0.00

No fueron realizados espectros Mössbauer para las muestras de aCu y aNi tanto en atmósfera marina e industrial porque estos análisis ya habían sido realizados en la tesis de Ocampo. De otro lado, la realización de medidas Mössbauer a temperaturas más bajas, así como la mejora del ajuste de los espectros a 300 K será realizado posteriormente.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIÓN

Las medidas de velocidades de corrosión indicaron que mayores contenidos de cromo en el acero arrojan un mejor comportamiento en los aceros expuestos durante 180 días. Los aceros alto cromo expuestos a 180 días presentaron valores de velocidad de corrosión muy similares a los obtenidos para alto cobre y alto níquel. Lo que indica que en contenidos de cromo inferiores al 1% su efecto no es tan significativo. En los diferentes aceros se presenta un mejor comportamiento en atmósfera industrial que en marina, indicando, menores velocidades de corrosión y menores espesores de la capa de herrumbre. Los aceros alto níquel presentaron las menores velocidades de corrosión en atmósfera marina.

Por MO y SEM, se observó que los elementos de aleación influyen el espesor de la capa de herrumbre. En las dos atmósferas se presentó un comportamiento diferente entre los aceros alto y bajo cromo comparados con los aceros alto cobre y alto níquel. Para los aceros alto cobre y níquel a menor velocidad de corrosión, menor espesor. Para los aceros con contenidos de cromo a menor velocidad de corrosión se presentan mayores espesores de la capa de herrumbre, esto debido a la baja adherencia de los productos de corrosión expuestos en estos ambientes.

La identificación por diferentes técnicas de caracterización (DRX, IR, ER, EM) muestra que: en atmósfera industrial los compuestos presentes son lepidocrocita, goethita, hematita y un compuesto M_x (magnetita o maghemita), siendo la lepidocrocita y la goethita los óxidos más abundantes. En atmósfera marina los compuestos presentes son lepidocrocita, goethita, akaganeita, hematita y el compuesto M_x .

Por EDS fueron observadas acumulaciones de cromo en las herrumbres de los aceros aleados con cromo. Por espectroscopía Raman fueron observados

compuestos de goethita a lo largo de la herrumbre. Por lo tanto los cúmulos de cromo podrían estar relacionados con goethita sustituida como lo reporta la literatura. Para los aceros alto cobre y alto níquel el contenido del elemento aleante disminuye desde el sustrato hasta la superficie de la capa de herrumbre.

Después de haber realizado la experimentación y las técnicas de caracterización se pudo evidenciar con este trabajo la necesidad de realizar mayor cantidad de aleaciones con contenidos de cromo. Ya se ha estudiado profundamente y queda afirmado como es el efecto de contenidos de cobre y níquel en aceros de baja aleación, por lo tanto se sugiere hacer un estudio comparativo de 3 o 4 aceros con diferentes porcentajes de cromo mayores al 1% incluyendo también en este estudio nuevamente los conocidos cobre y níquel para tener una base de estudio conocida y así determinar con mayor certeza la influencia del cromo en las velocidad de corrosión en aceros de baja aleación.

BIBLIOGRAFIA

- [1] CIDETC. Hoja informativa de corrosión. No 2 Marzo 2004. [citado noviembre 2008] Disponible en internet: <<http://www.cidetec.es/media/archivos/HojaCorrosion2.pdf>>
- [2] POURBAIX, M. y POURBAIX, A. "Recent progress in atmospheric corrosion". Belgian Center for corrosion study (CEBELCOR). Corrosion Science 87. P. 408.
- [3] [citado abril 2009] Disponible en internet: <<http://es.thefreedictionary.com/p%C3%A1gina>>
- [4] ULIGH, H.H. Corrosion 6, 24-33, 1950
- [5] HERRERA, F. et al. "Los efectos económicos de la corrosión en Colombia". V Congreso Colombiano de corrosión y protección". Cartagena de Indias, Colombia. Septiembre 1 a 3 de 1999
- [6] HERNANDEZ, Luis S. "Evaluación del comportamiento de los aceros patinables en atmósferas artificiales utilizando el método electroquímico Cebelcor". Folleto técnico. Instituto de Geología y Metalurgia. Universidad Autónoma de San Luis de Potosí. México. 11 - 48. 1985
- [7] MIRANDA, L. R. M. "Les aspects électrochimiques de la corrosion atmosphérique des aciers patinables". Rapports techniques RT221. Cebelcor 125, 1974
- [8] LARRABEE, C.P., y COBURN, S.K. "The atmospheric corrosion of steels as influenced by changes in chemical composition". 10 ICMC, Londres, pp. 276-288, 1961
- [9] HORTON, J.B. "The rusting of low alloy steels in the atmosphere". Presentation at Pittsburgh regional Technical Meeting of American iron and Steel Institute, pp.1-24. Nov. 11. 1965
- [10] POPOVA V. et al., "Corrosion resistance of low-alloy steels in the atmosphere", Zashita metallov, vol. 18, (2); 174 – 180. 1983

- [11] RAMAN A. et al. "Morphology of rust phases formed on weathering steels in various laboratory corrosion test", *Metallography*, vol 22; 79 – 96. 1989
- [12] OLOWE, A.A., Refait, PH., and GENIN, J.M.R. "The influence of concentration on the oxidation of ferrous hydroxide in Basic sulphated medium: Particle size analysis of goethite and δ -FeOOH". *Corrosion Science* 32. 1003 – 1020. 1991
- [13] OH, S.J., COOK, D.C., and TOWNSEND, H.E. "Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments". *Corrosion Science* 41. 1687 – 1702. 1999
- [14] YAMASHITA, M., et al. "Structure of protective rust layer formed on weathering steels by long-term exposure in the industrial atmospheres on Japan and North America". *ISIJ International*, 38. 285 – 290. 1998
- [15] NISHIKATA, A., YAMASHITA, Y., KATAYAMA, et al. "An electrochemical impedance study on atmospheric corrosion of steels in a cyclic wet-dry condition". *Corrosion Science* 37. 2059 – 2069. 1995
- [16] NISHIMURA, T., KATAYAMA, H., NODA, K., et al. "Effect of Co and Ni on the corrosion behavior of low alloy steels in wet/dry environments". *Corrosion Science* 42. 1611 – 1621. 2000
- [17] NISHITAKA, A., et al. "Corrosion monitoring of nickel-containing steels in marine atmospheric environment". *Corrosion Science* 42. 1611 – 1621. 2000
- [18] KONISHI, H., et al. "Characterization of rust layer formed on Fe, Fe-Ni and Fe-Cr alloys exposed to Cl^- rich environment by Cl and Fe K-edge XANES measurements". *Materials Transactions* 46. 329 – 336. 2005
- [19] KIHIRA, H., et al. "A corrosion prediction method for weathering steels". *Corrosion Science* 47. 2377 – 2390. 2005
- [20] TAHARA, A., et al. "Influence of the alloy element on corrosion morphology of the low steels exposed to the atmospheric environments". *Corrosion Science* 47. 2589 – 2598. 2005

- [21] HARA, S., et al. "Suppression of deicing salt corrosion of weathering steel bridges by washing". Corrosion Science 47. 2419 – 2430. 2005
- [22] OCAMPO, L.M. "Influência dels elementos de liga na corrosão dos aços patináveis. Tesis doctoral, Universidade Federal del Rio de Janeiro. 2005
- [23] OCAMPO, L.M., MARGARIT-MATTOS, I. C. P. y MATTOS, O. R. "Velocidade de corrosão de aços baixa liga em ensaios de campo e de laboratório". 7^a Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos. Florianópolis, Santa Catarina. Brasil, 09-12 de setembro de 2003
- [24] OCAMPO, L.M., MARGARIT-MATTOS, I. C. P. et al. "Influência de alguns elementos de liga na composição dos produtos de corrosão de vários aços expostos à atmosfera industrial". XVIII Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química, Lavras, Minas Gerais. Brasil, 03 a 05 de novembro de 2004
- [25] OCAMPO, L.M., MARGARIT-MATTOS, I. C. P. et al. "Influence of Cu and Ni on the morphology and composition of the rust layer of steels exposed in industrial environment". Artículo acepto en: Hyperfine Interactions. 2005
- [26] OCAMPO, L.M. "Influência del Cu e Ni na taxa de corrosão e composição de aços baixa-liga expostos à atmosfera marinha". XIV Encontro Jacques Danon de Espectroscopia Mössbauer, Vitória/Espírito Santo. Brasil, 24 – 26 de novembro. 2005
- [27] OCAMPO, L.M., MARGARIT-MATTOS, I. C. P. et al. "Comportamento frente à corrosão de varios aços baixa-liga en atmosfera industrial e marinha". Congresso Latino Americano de corrosão. Fortaleza, Ceará. Brasil, 21 a 26 de Maio de 2006
- [28] OCAMPO, L.M. Variação da velocidade de corrosão, resistência, morfologia e composição da camada de ferrugem ao longo do tempo de aços baixa-liga expostos em atmosfera industrial. Congreso Internacional de Corrosión - Intercorr 2008. Recife-Brasil. Mayo 12 a 16 de 2008.

- [29] OCAMPO, L.M. Correlação ao longo do tempo da velocidade de corrosão com a morfologia e composição da camada de ferrugem de aços baixa-liga expostos em atmosferas marinha de campo e de laboratório. Congresso Internacional de Corrosión - Intercorr 2008. Recife-Brasil. Mayo 12 a 16 de 2008.
- [30] OCAMPO, L.M. Characterization of corrosion products of low-alloy steels exposed to marine environment. XI Latin American Conference on Applications of Mössbauer Effect. La Plata-Argentina. 9-14 November 2008.
- [31] CORNELL, R. M. e SCHWERTMANN, U. "The iron oxides –structure, properties, reactions, occurrences and uses". UCH Publisher. New York. 1996.
- [32] SCHEINOST, A. C. and SCHWERTMANN "Color identifications of iron oxides and hydroxysulphates: use and limitations". Soil Sci. Soc. Am. J. 63, 1463-1471. 1999
- [33] CHOKHROV, F. V., et al. "Feroxyhite, a new modification". International Geology Rev. 19 (8), 873-890. 1977
- [34] MISAWA, T., KYUNO, T., SUËTAKA, W., et al. "The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steel". Corrosion Science 11, 35-48. 1971
- [35] RONDA, M, GOMES, J., LEIVA, O., et al. "Caracterização dos produtos de corrosão de aço não ligado exposto numa atmosfera marinha durante um ano". Revista Corrosão e Proteção de Materiais 16. n. 3, 30-34. 1997
- [36] ARROYAVE, C.E. "Estudo do processo de formação da ferrugem em atmosferas marinhas". M.Sc. COPPE/PEMM/UFRJ. Rio de Janeiro. 1988
- [37] RAMAN, A., NASRAZADANI, S., SHARMA, L., et al. "Morphology of rust phases formed on weathering steels during outdoor atmospheric exposure in sheltered locations under the bridges". Pract. Met. 24, 577-589.1987

- [38] RAMAN, A., NASRAZADANI, S., SHARMA, L., et al. "Morphology of rust phases formed on weathering steels during outdoor atmospheric exposure in open, bold locations". *Pract. Met.* 24, 535-548. 1987
- [39] BALASUBRAMANIAM, R. "On the corrosion resistance of the Delhi iron pillar", *Corrosion Science* 42, 2103-2129. 2000
- [40] BALASUBRAMANIAM, R. y KUMAR, A.V.R. "Characterization of Delhi Iron pillar rust by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and Mössbauer spectroscopy", *Corrosion Science* 42, 2085-2101. 2000
- [41] FELIU, S y MORCILLO, M. "Corrosión y protección metálica". Vol 2. Ed Ballatenera, S.A. España. 1982
- [42] OLIVEIRA R., "Características e aplicações dos aços patináveis". *Boletín Técnico PETROBRAS*, Rio de Janeiro, vol. 24, 261 – 268, out – dez. 1981
- [43] JOUEN, S. et al. "Atmospheric corrosion of nickel in various outdoor environments. *Corrosion Science* 46. 499 – 514. 2004
- [44] BUCK, D. M. "Copper in steel – The influence on corrosion". Paper at Annual Meeting of American Chemical Society, Milwaukee, Wisconsin. March, 1913. Citado por HORTON [9].
- [45] COPSON, H.R. "A theory of the mechanism of rusting of low alloys steel in the atmosphere". *Proceedings ASTM* 45, 554-581. 1945.
- [46] VERNON, W. H. J. *Iron Steel Inst.* 196, pp. 333.1960. Citado por HORTON [9]
- [47] KAMIMURA, T. y STRATMANN, M. "The influence of chromium on the atmospheric corrosion of steel. *Corrosion Science* 43. 429 – 447. 2001
- [48] MELCHERS, R. E. "A new interpretation of the corrosion loss processes for weathering steels in marine atmospheres" *Corrosion Science* 50. 3446 – 3454. 2008
- [49] MUÑOZ, M. J., et al. Pourbaix diagrams for chromium in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25°C. *Corrosion Science* 51. 807 – 819. 2009

- [50] BEVERSKOG, B. y PUIGDOMENECH, I. Revised Pourbaix diagrams for chromium at 25 – 300 °C. *Corrosion Science* 39 (1). 43 – 57. 1997. Citado por MUÑOZ [46].
- [51] COOK, D.C., OH, S.J., BALASUBRAMANIAN, R., y YAMASHITA, M. The role of goethite in the formations of the protective corrosion layer on steels, *Hyperfine interactions* 122, pp. 59-70, 1999.
- [52] YAMASHITA, M., MIYUKI, H., MATSUDA, Y., et al. “The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century”. *Corrosion Science* 36, n. 2, pp. 283-300, February, 1994.
- [53] MISAWA, T, YAMASHITA, M., MIYUKI, H., et al. “Protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion for a quarter of a century”, 12th International Corrosion Congress, Texas, USA, Vol. 2, paper 437B, pp. 612-623, 1993.
- [54] YAMASHITA, M., UCHIDA, H., y COOK, D.C. Effect of Cr³⁺ and SO₄⁼ on the structure of rust layer formed on steels by atmospheric corrosion. *Outdoor atmospheric corrosion. ASTM International* 1421. 149-156. 2002.
- [55] KIMURA, M., et al. Fe(O,OH)₆ network structure of rust formed on weathering steel surfaces and its relationship with corrosion resistance. *Nippon Steel Technical Report* 87, January. 2003.
- [56] SUZUKI, S., SUZUKI, T., KIMURA, M. et al. Influence of chromium on the local structure and morphology of ferric oxyhydroxide, *Corrosion Science* 46. 1751-1763. 2004.
- [57] KAMIMURA, T. y STRATMANN, M. The influence of chromium on the atmospheric corrosion of steel. *Corrosion Science* 43. 429-447. 2001.
- [58] KAMIMURA, T., NASU, S., SEGI T. et al. Corrosion behavior of steel under wet and dry cycles containing Cr³⁺ ion. *Corrosion Science* 45. 1863-1879. 2003.

- [59] KWON, S.K., SUZUKI, S., SAITO, M., KAMIMURA, T., MIYUKI, H. y WASEDA, Y. Atomic-scale structure of β -FeOOH containing chromium by anomalous X-ray scattering coupled with reverse Monte Carlo simulation
- [60] PEREZ, Freddy. Corrosion of steels in total immersion test: characterization of products and discussion of the dynamical processes. Tesis doctoral. Universidad de Antioquia. 2009
- [61] POURBAIX, M. Une methode electrochimique rapide de predetermination de la corrosion atmospherique. Rapp. Tech. Cebelcor RT 160, Bruxelles. 1969
- [62] Norma ASTM G1 – 90, Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens. American Society for testing and materials. 1999
- [63] MENDOZA, Juan, et al. Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión: Notas. Mexico [citado agosto 2009] Disponible en internet: < <http://depa.pquim.unam.mx/labcorr/libro/Manual-EIS-IMP-UNAM.PDF>>
- [64] Quimica. Trabajos prácticos de laboratorio. [citado agosto 2009] Disponible en internet: < <http://materias.fi.uba.ar/6303/tpn3.pdf>>
- [65] OKADA, H., HOSOI, Y., y NAITO, H. Electrochemical reduction of thick rust layers formed on steel surfaces. Corrosion Science 26 (10), pp. 429-430.
- [66] MISAWA, T., ASAMI, K. et al. The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steels. Corrosion Science 14, pp. 279-289. 1974.
- [66] RAMAN, A., KUBAN, B., y RAZVAN, A. The application of Infrared spectroscopy to the study of atmospheric rust systems: standard spectra and illustrative application to identify rust phases in natural atmospheric corrosion products. Corrosion Science 32 (12), pp.1295-1306. 1991.
- [67] BENTLEY, F.F., SMITHSON, L.D. y ROZAK, A.L. Infrared spectra and characteristic frequencies 700-300 cm^{-1} . Interscience, John Wiley & Sons New York 1968.

- [68] KODAMA, H. Infrared spectra of minerals. Reference guide to identification and characterization of minerals for the study of soils. Research Branch. Agriculture. Canadá, 1985.
- [69] GUST, J. Application of infrared spectroscopy for investigation of rust phase component conversion by agents containing OAK tannic and phosphoric acid. *Corrosion* 47(6), pp. 453-457. 1991.
- [70] NASRAZADANI, S. The application of infrared spectroscopy to a study of phosphoric and tannic acids interactions with magnetite (Fe_3O_4), goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) and lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). *Corrosion Science* 39 (10-11), pp. 1845-1859, 1997.
- [71] DÜNNWALD, J. y OTTO, A. An investigation of phase transitions in rust layers using Raman Spectroscopy. *Corrosion Science* 29 (9), pp. 1167-1176, 1989.
- [72]. DE FARIA, D.L.A., VENÂNCIO SILVA, S., y OLIVEIRA, M.T. Raman Microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy*. Vol 28, pp. 873-878. 1997.
- [73] KEISER, J.T. y BROWN, C.W. Characterization of the passive film formed on weathering steels. *Corrosion Science* 23 (3), pp. 251-259, 1983.
- [74] OH, S.J., COOK, D.C., and TOWNSEND, H.E. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *Hyperfine interactions*. pp. 59-65. 1998
- [75] THIERRY, D., PERSSON, D., LEYGRAF, C. In- situ Raman spectroscopy combined with X-Ray photoelectron spectroscopy and nuclear microanalysis for studies of anodic corrosion film formation on Fe-Cr Single crystals. *J. Electrochem. Society*. 135 (2), pp. 305-310. 1988.
- [76] THIERRY, D., et al. Raman spectroscopy of anodic corrosion films formed on Fe-Mo alloys in alkaline solutions . *Corrosion Science* 32 (3), pp. 273-278. 1991.

ANEXOS