

Estudio morfológico-estructural en los productos de corrosión atmosférica de un acero ordinario en dos ambientes cubanos

A. PÉREZ REYES, J. MAZORRA ALVAREZ, C. HACES Y F. CORVO

*Rama Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas,
La Habana, Cuba.*

Recibido: 30 de diciembre de 1977

ABSTRACT. The goethite and lepidocrocite phases are differentiated at the optical microscope and a description is made of how these phases are ordered: first, goethite phases are nucleated near the steel boundary and magnetite plus amorphous phases with lepidocrocite at the outer one although without continuity and alternating in the inner part of the corrosion film. Electronic micrography representatives of the morphology and structure of magnetite, lepidocrocite and goethite; are presented; all these phases were present in all specimens. The spectrometric Mössbauer results suggest different qualitative kinetics at different atmospheric climes and confirm the lepidocrocite abundance in relation with the metallographic evaluation. The goethite phase increased with time in the corrosion products that come from the steel surfaces.

RESUMEN. Se describe cómo se diferencian las fases goethita y lepidocrocita al microscopio óptico, así como el ordenamiento de las mismas según núcleos de goethita en la inmediata vecindad al acero, magnetita y sustancia amorfa y por último lepidocrocita en forma de capa que alterna con discontinuidades. Se presentan micrografías electrónicas representativas de la morfología y estructura de la magnetita, lepidocrocita y goethita que se encontraban en todas las muestras. Los resultados de la espectrometría Mössbauer sugieren cinéticas cualitativamente distintas en los dos ambientes atmosféricos y corroboran la abundancia de lepidocrocita que por apreciación metalográfica se obtiene así como el aumento relativo de goethita con el tiempo en los polvos desprendidos del acero.

INTRODUCCION

El mecanismo fundamental de la corrosión atmosférica puede considerarse como la corrosión del hierro en una película de agua que contiene

sustancias corrosivas y partículas que favorecen el proceso^{1,2}, donde la reducción del oxígeno se encuentra facilitada por el pequeño espesor de esta fina película³, aunque ha sido planteado que⁴ cuando ya se encuentra formada la capa de producto de corrosión, el proceso catódico es la reducción del FeOOH a Fe_3O_4 .

Los productos de corrosión de los aceros al carbono a la atmósfera⁵ están compuestos fundamentalmente por lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) y goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), además, contienen magnetita cristalina o amorfa (Fe_3O_4), compuestos amorfos (con una composición propuesta⁶ de $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$) y algunas veces $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ o FeCl_2 , dependiendo de las impurezas en la atmósfera.

La investigación de los productos de la corrosión atmosférica de los aceros con el objetivo de obtener materiales más resistentes a ésta es relativamente reciente (Misawa¹, Okada⁴, Moroishi⁶, Horton⁷, Suzuki⁸, Bruno⁹), existiendo consenso en considerar que la formación de una capa de productos de corrosión de poca porosidad casi continua, y con una estructura amorfa⁴, opera como pantalla protectora de la ulterior corrosión.

En los países con clima tropical húmedo como el de Cuba no se han reportado estudios de los productos de corrosión. Teniendo en cuenta las condiciones diferentes de humectación, radiación solar, etc., pueden existir cambios en la distribución y/o composición de los productos de corrosión. Así, por ejemplo, Mijailovskii¹⁰ comprueba que el mecanismo de formación de las capas de los productos de corrosión varía con los ciclos humedad-sequedad y Takamura¹¹ encuentra que las cualidades protectoras de las capas en los aceros bajo aleados se anulan cuando estos ciclos se acortan.

En el presente trabajo se evalúan y presentan las observaciones y resultados obtenidos en la primera fase de una secuencia de estudios sobre el tema, en lo concerniente a la morfología observada con su correspondiente identificación por microscopía electrónica, la actividad óptica de la capa de óxidos y la espectroscopia Mössbauer en los productos de corrosión en un acero al carbono ordinario en dos ambientes. En otros trabajos^{16,17} se analizan las fases de estos productos por difracción de rayos X y espectroscopia infrarrojo.

MATERIALES Y METODOS

Se utilizó acero de calidad ordinaria (Tabla I) laminado en chapas de 1 mm para la confección de probetas que fueron situadas en las estaciones experimentales de Casa Blanca (atmósfera marino-industrial) y en Santiago de las Vegas (rural) a la intemperie por periodos de 1, 2, 6, 12 y 18 meses. Las muestras para microscopio electrónico y espectros Mössbauer se raspaban con una espátula recogiendo los polvos productos de la corrosión sobre una placa petri. Para la observación de la sección de la capa de corrosión sobre el acero con el microscopio óptico, las chapas se incluían en resina poliéster y se pulían metalográficamente. Los polvos se trituraban en mortero de ágata y, posteriormente, en un tubo de ensayos con isobutanol o alcohol metílico, se sometían a ultrasonido durante más de 15 minutos y con una micropipeta se tomaban muestras de la suspensión en su nivel medio para depositar unas veces sobre un vidrio cubreobjetivo al cual se le evaporaba una réplica de extracción que se desprendía con gelatina y otras veces sobre una rejilla para microscopio electrónico con membrana de formvar. Estos métodos de preparación son más sencillos que los que reporta la bibliografía^{12,13}.

TABLA I

Composición en peso del acero utilizado (Ct3), según norma Gost 380-60

%C	%Si	%Mn	%P máximo	%S máximo
0,14 - 0,22	0,12 - 0,30	0,40 - 0,65	0,045	0,055

Se utilizaron los microscopios Hitachi HU-11A en 75 y 100 Kv, el Tesla BS500 en 90 Kv y Neophot 2 con polarizador y analizador y luz blanca de filamento.

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos en el Espectrómetro Meda de la Elscint, calibración triangular y aceleración constante, rango de 100 mm/s.

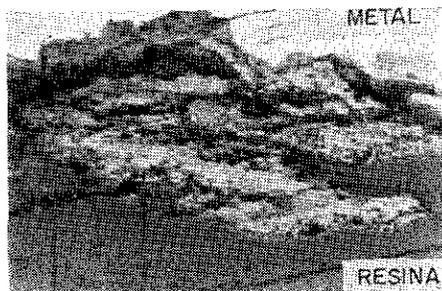
Como referencia se montaron y caracterizaron en todas las técnicas muestras sintéticas de lepidocrocita, goethita y magnetita y al microscopio electrónico se llevaron además polvos sintéticos de akaguenita (β -FeOOH) hematita (α -Fe₂O₃) y maghemita (γ -Fe₂O₃). La estructura y detalles de estos compuestos han sido resumidos por Fasiska¹⁴. La constante de cámara de los microscopios electrónicos se obtenía y revisaba frecuentemente con los anillos de difracción de una evaporación de Au.

RESULTADOS Y DISCUSION

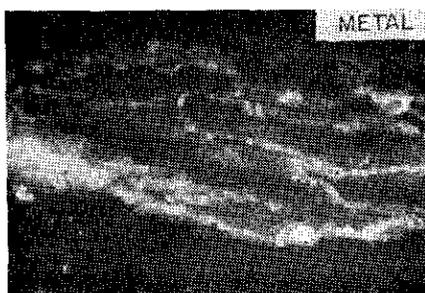
La actividad óptica de la goethita (α FeOOH) y de la lepidocrocita (γ FeOOH) cuando se les ilumina con luz blanca permite su diferenciación ocular tanto cuando se observa la sección de la capa de óxidos sobre el metal como cuando se observan los polvos sintéticos; en los polvos de las muestras la proporción de goethita en lepidocrocita es tan pequeña que su apreciación es prácticamente subjetiva.

En la Fig. 1b se muestra una capa de productos de corrosión tal como se observan con polarizador y analizador rotados en ángulo de 60 grados y en la Fig. 1a sin analizador; las zonas oscuras dentro de las capas de óxido pueden corresponder a la magnetita y/o a la sustancia amorfa de acuerdo a lo planteado por Misawa y Okada. La goethita se observa con una tonalidad amarillo verde débil y de poca o media intensidad, mientras que la lepidocrocita se observa con color anaranjado vivo e intenso en algunas zonas y débil en otras. En fotos a color han sido recogidas estas observaciones y en ellas pueden diferenciarse perfectamente los núcleos de goethita y las capas de lepidocrocita, pero en blanco y negro se pueden confundir ciertas zonas de lepidocrocita de poca intensidad con núcleos de goethita.

El análisis cualitativo de las capas por microscopía óptica permite reportar que la goethita, formando generalmente núcleos cercanos al metal base, la magnetita y la sustancia amorfa se encuentran entre una capa no continua de lepidocrocita y el acero base. Las alternancias con discontinuidades de la lepidocrocita con las fases no activas ópticamente debe jugar el rol negativo de que ésta no opera como barrera para la ulterior corrosión.



1a

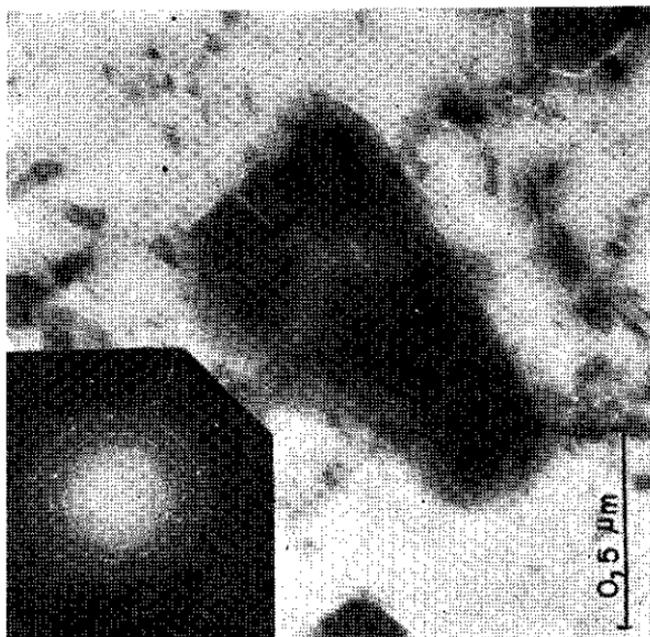


1b

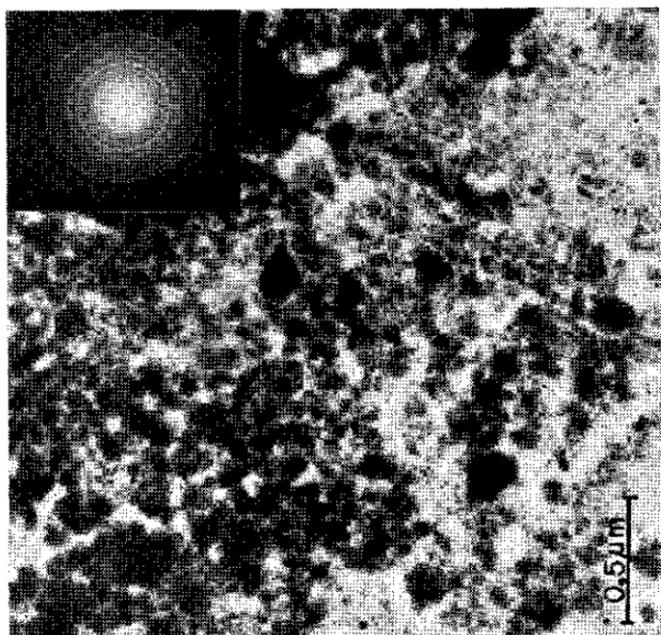
Fig. 1. Una de las parejas de micrografías ópticas en la sección de la capa de productos de corrosión atmosférica sobre acero. Caso de ambiente rural durante 18 meses. a) Luz blanca polarizada sin analizador, b) Con analizador rotado 60° respecto al polarizador. Con micrografías a color la capa brillante próxima al metal de color amarillo-verde a veces forma núcleos y está constituida por goethita; la externa y media, de color anaranjado oscuro, está constituida por lepidocrocita y las zonas oscuras, entre las anteriores, por magnetita y sustancia amorfa.

Se identificaron al microscopio electrónico tres fases cristalinas, las cuales se muestran con sus correspondientes patrones de difracción insertados, en la composición gráfica de la Fig. 2.

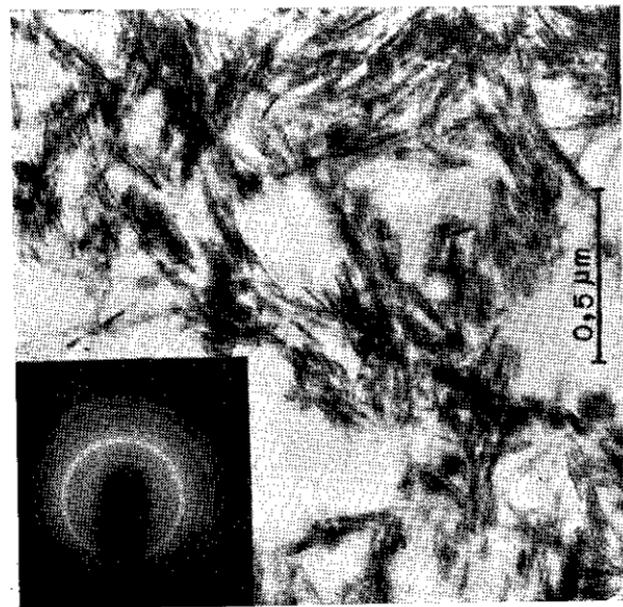
Como el método de preparación de muestras para el microscopio electrónico no permite hacer inferencia cuantitativa, sólo puede reportarse que en todas las muestras se encontró magnetita, lepidocrocita y goethita siendo la abundancia de magnetita sobre las rejillas de consideración si se confronta con los resultados de la espectrometría Mössbauer donde ésta fase no se manifiesta.



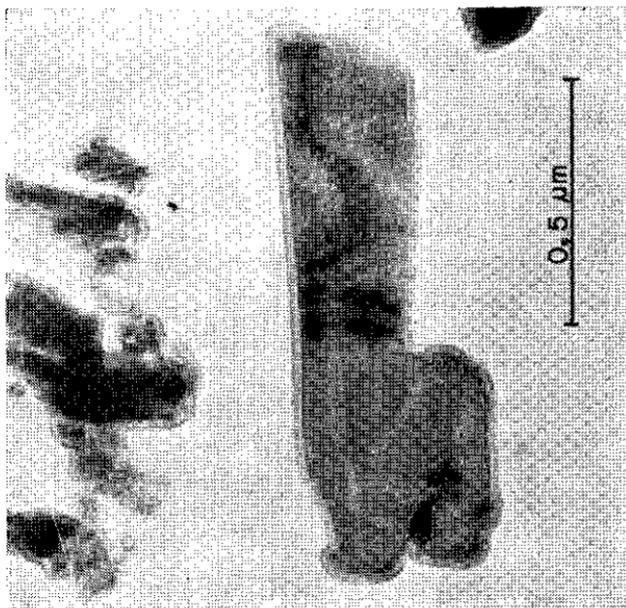
2b



2a



2c



2d

Fig. 2. Micrografías electrónicas con sus correspondientes patrones de difracción insertados de las fases cristalinas encontradas en los productos de corrosión atmosférica (a, b y d) y en muestras sintéticas (c). a) Magnetita, b) Lepidocrocita con bordes dentados, c) Göethita en agujas —comparar con Fig. 3— y d) Lepidocrocita con bordes romos.

Morfológicamente la magnetita se presenta en conglomerados irregulares poco transparentes al haz electrónico, la lepidocrocita en láminas o plaquetas y la goethita en forma de agujas y plaquetas en terraza (Figs. 2 y 3); todo lo cual guarda buena correspondencia con la morfología observada entre las muestras sintéticas utilizadas como referencia y la identificación de las mismas tanto morfológicamente como a través de los patrones de difracción de área seleccionada, con excepción de la goethita, la cual en las muestras sintéticas (Fig. 2c) sólo se compone de cristales en aguja y en las muestras de óxidos aparecen también plaquetas en terrazas (Fig. 3). Esta peculiaridad ha sido confrontada con el estudio microscópico realizado por Schwertmann y Taylor¹⁵ sobre la transformación de lepidocrocita en goethita, en el que se señala que la primera comienza a transformarse por los bordes en forma de dientes de serrucho, los cuales se van haciendo cada vez más romos hasta que se transforman en cristales en terraza y por último aparecen los cristales en aguja de goethita. En los productos de corrosión se observan todas esas estructuras, sólo que los cristales en terraza, de acuerdo al patrón de difracción de área seleccionada, corresponde ya a la goethita.

En la Fig. 4 se muestran registros Mössbauer, ellos concuerdan con la apreciación óptica en cuanto a la presencia de lepidocrocita en abundancia desde los primeros intervalos de tiempo de exposición. En el ambiente rural (Santiago de las Vegas), la absorción relativa en los canales correspondientes al sexteto de la goethita aumenta algo con el tiempo, esto se evidencia en los canales 73, 98, 163 y 183 donde no hay solapamiento con el doblete de la lepidocrocita (canales 126 y 132). En Casa Blanca sin embargo, a los dos meses, la absorción relativa de los citados canales es más fuerte a los 6 meses, encontrándose también el máximo valor de absorción relativa en el canal 132.

En la Tabla II se muestran los cálculos de absorción relativa (I_L), siendo

$$I_L = \frac{I_{\text{fondo}} - I_{132}}{I_{\text{fondo}} I_{LS}}$$

I_{LS} : Intensidad muestra sintética

La absorción relativa del ambiente rural es monótona decreciente con el tiempo, mientras que el máximo de absorción para dos meses en el ambiente marino industrial deja algunos interrogantes pendientes para corroborar en un análisis cuantitativo de fases.

TABLA II

*Absorción relativa a la muestra sintética de lepidocrocita
(Canal 132)*

Tiempo (meses)	Ambiente Marino-Industrial	Ambiente Rural
1	1,54	1,75
2	2,07	1,5
6	0,67	1,4

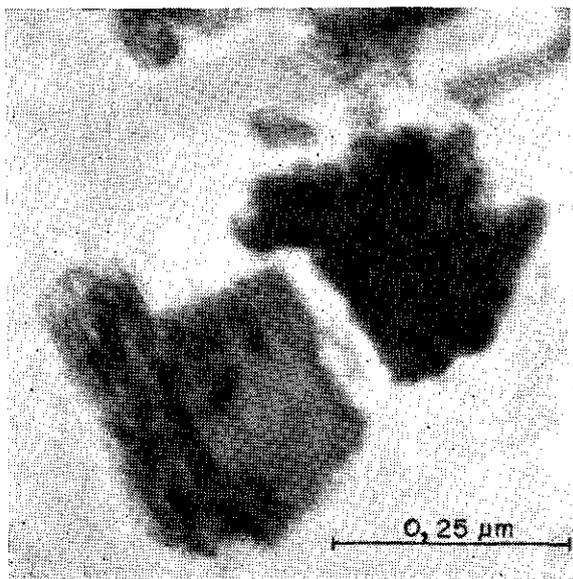


Fig. 3. Micrografía electrónica de goëthita con estructura de terrazas en muestras de productos de corrosión atmosférica. La fractura de las terrazas puede conducir a un sistema de agujas como las de la muestra sintética de la Fig. 2c).

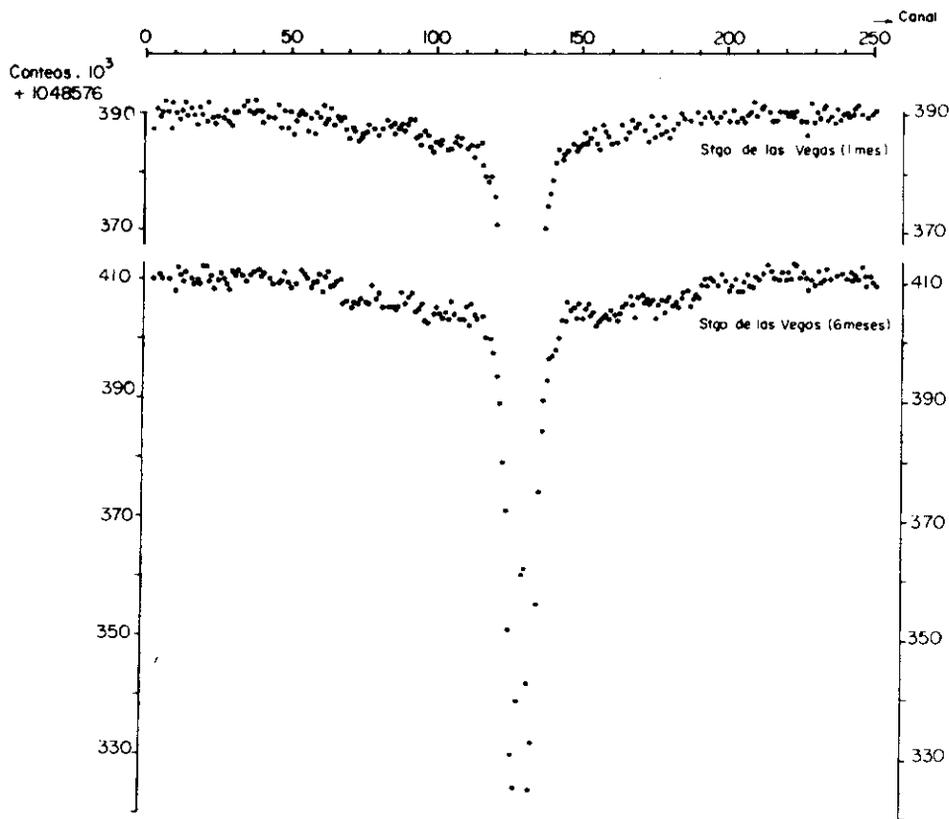


Fig. 4a. Espectros Mössbauer de los productos de corrosión atmosférica sobre El acero al carbono formados en el ambiente rural de Santiago de las Vegas en varios períodos de exposición.

CONCLUSIONES

A modo de síntesis de la discusión y resultados precedentes se puede concluir:

Se identificaron por microscopia electrónica los productos de corrosión atmosférica con estructura cristalina en un acero al carbono ordinario. Para todos los intervalos de exposición a la corrosión atmosférica

(1, 2, 6, 12 y 18 meses) se encontraron las fases: Goethita, Lepidocrocita y Magnetita, caracterizándose en forma y estructura.

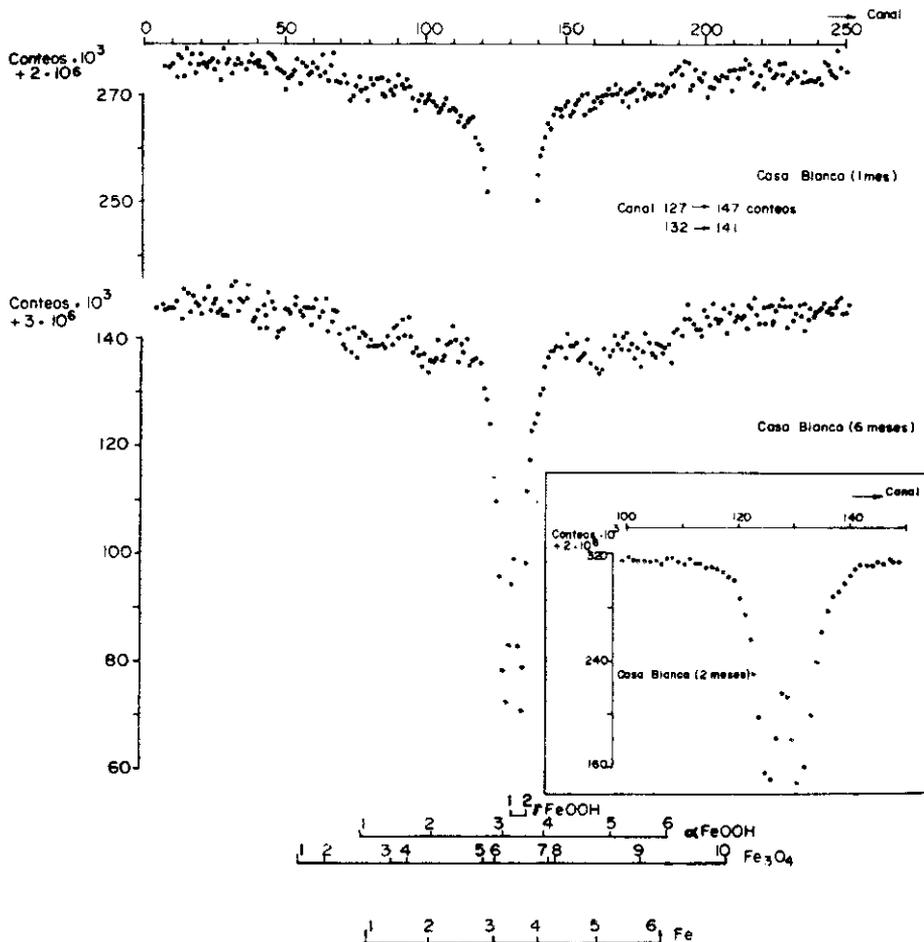


Fig. 4b. Espectros Mössbauer de los productos de corrosión atmosférica sobre acero al carbono formados en el ambiente marino-industrial de Casablanca en varios periodos de exposición.

Un resultado preliminar indica que en ambiente rural la cantidad relativa de goethita crece con el tiempo mientras que la lepidocrocita disminuye. En el acero al carbono ordinario sometido al ambiente marino-industrial y al rural la capa de productos de corrosión es discontinua lo que disminuye la acción protectora de las mismas. Se describe además el ordenamiento de estas fases respecto al metal.

Se puede diferenciar la continuidad y formas de agregación de las fases lepidocrocita y goethita en las capas de los productos de corrosión atmosférica en los aceros al carbono, dándose el procedimiento a seguir. Esto no ha sido reportado anteriormente en estos productos.

RECONOCIMIENTOS

Se reconoce al Dpto. de Metales de la Fac. de Ciencias Exactas y Geografía de la Universidad de la Habana y especialmente al C. Dr. en Ciencias José Roig la colaboración brindada en cuanto a la espectroscopia Mössbauer; las múltiples contribuciones a la realización del trabajo debidas al técnico medio A, Freddy Morales Lima posibilitaron su realización.

REFERENCIAS

1. MISAWA T. *Corrosion Science*. 14, 270, 1974.
2. EVANS U. R. AND TAYLOR C. A. *Corrosion Science* 12, 227, 1972.
3. TOMASHOV N. D. *Theory of Corrosion and Protection of Metals*, 367-397. Ed. Revolucionaria. La Habana, 1971.
4. OKADA H., HOSOI Y., YUKAWA K. I. AND NAITO H. *Proceeding 4th International Congress on Metallic Corrosion* 392-398, 1972.
5. BARTON K. *Protection Against Atmospheric Corrosion*, 47-51, John Wiley and Sons 1976.
6. MOROISHI T. AND SATAKE J. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan*, Vol II, No. 6, 397, 1971.
7. HORTON J. B., GOLDBERG M. M. AND WATTERSON K. F. *Proceedings 4th International Congress on Metallic Corrosion*, 1972.
8. SUZUKI I., MASUKO N. AND HISAMATSU Y. *Corrosion Engineering*. 19, 2, 20, 7.

9. BRUNO R., TAMBA A. AND BOMBARA G. *Corrosion* 29, 3, 1973.
10. MIJAILOVSKII I.U. N. Korroziia: i Zashita ot Korrozii. Tom 3, Itogui Nauki i Tejniki. Moskba, 1974.
11. TAKAMURA A., ARAKAWA K., FUJIWARA K. AND HIROSE H. Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan. Vol II, 299-306, 1971.
12. GLAUERT A.M. Editor; Practical Methods in Electron Microscopy. 1, North-Holland Publ. Co. 134, 1972.
13. KAY D.H. Editor; Techniques for Electron Microscopy, 2nd. Edi Blackwell Scientific Publ., Oxford. Cap. 4. 1965.
14. FASISKA E.J. *Corrosion Science*, 7, 833, 1967.
15. SCHWERTMANN U. AND TAYLOR R.M. Clays and Clays Minerals, 20, 151, 1972.
16. HACES C. Y LÓPEZ S. *Revista Cenic, Ciencias Físicas*, 9, 97, 1978.
17. CORVO F. Y HACES C. *Revista Cenic Ciencias Físicas*, 9, 65, 1978.