

CARACTERIZACIÓN DE HERRUMBRES EN PROCESOS DE CORROSIÓN DE ACEROS EN INMERSIÓN TOTAL

F. Pérez^{a, b}, C. Barrero^b, O. Arnache^b, L.C. Sánchez^b, S. Peñaranda^c, K. E. García^d y M Pérez^e
^a Grupo de Óptica y Espectroscopía (GOE), Universidad Pontificia Bolivariana, A. A. 56006, Medellín
^b Grupo de Estado Sólido (GES), Universidad de Antioquia, A. A. 1226, Medellín
^c Grupo de Corrosion y Proteccion, Universidad de Antioquia, A. A. 1226, Medellín
^d Instituto de Química, Universidad de Antioquia, A. A. 1226, Medellín
^e Laboratorio de Microscopía Avanzada, Universidad Nacional de Colombia Sede-Medellín
(Recibido 23 de Oct. 2006; Aceptado 2 de Abr. 2007; Publicado 23 de Abr. 2007)

RESUMEN

En este trabajo se obtuvieron herrumbres adherentes (AR) y no-adherentes (NAR), por medio de procesos de corrosión en probetas de acero de bajo contenido de carbono expuestas en inmersión total en solución de NaCl al 0.6M, durante 7 días. Los espectros Mössbauer (MS) en las muestras AR presentaron fases de lepidocrocita (γ -FeOOH) y/o akaganeita (β -FeOOH), goethita (α -FeOOH) y adicionalmente una fase espínela. De otra parte en las muestras NAR, se encontró una mayor abundancia de las fases γ -FeOOH/ β -FeOOH y posiblemente goethita superparamagnética. Las imágenes de microscopía de barrido electrónico (SEM), muestran formación de aglomerados en ambas muestras. Con medidas de composición química realizadas por dispersión de energía de rayos X (EDX) se encontró 71.49 y 77.87% de peso de hierro en la AR y la NAR, respectivamente. Además, con espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en reflectancia difusa (DRIFT) se identificaron bandas correspondientes a las fases encontradas mediante MS.

Palabras claves: Herrumbre, inmersión total, SEM, DRIFT, espectroscopía Mössbauer

ABSTRACT

In this work adherent (AR) and non-adherent (NAR) rust, formed on low carbon steel coupons exposed to total immersion corrosion processes in a 0.6 M NaCl solution, were obtained. The immersion was realized for 7 days. The Mössbauer spectra (MS) of the AR show the presence of lepidocrocite (γ -FeOOH), goethite (α -FeOOH) and/or akaganeite (β -FeOOH) phases plus a spinel phase. On the other hand the γ -FeOOH/ β -FeOOH and the possibly superparamagnetic goethite phases were more abundant in the NAR samples. The Scanner Electronic Microscopy (SEM) images show clusters formation in both AR and NAR with mean particle size of 1.6 and 4.4 μ m, respectively. The chemical composition measurement obtained by energy dispersive X ray shows 71.49 y 77.87% on weight of iron in AR and NAR, respectively. In addition, vibrational bands associated to the different phases which were found by MS, were identified using diffuse reflectance infrared Fourier transform (DRIFT).

Key words: Rust, total immersion, SEM, DRIFT, Mössbauer spectroscopy.

1. Introduction

La corrosión de diversos tipos de aceros en ambientes marinos, tanto atmosférica como en inmersión total, ha sido ampliamente estudiada teórica y experimentalmente [1-3]. Con el fin de lograr mayor comprensión acerca del desempeño de aceros comerciales frente a ambientes de alta agresividad se han realizado diversos estudios de laboratorio [4], cuyo propósito es la caracterización detallada de las herrumbres para inferir información tendiente a la comprensión de la dinámica de los procesos de corrosión, lo cual puede arrojar información que contribuya a dilucidar las características de autoprotección de los aceros [5,6]. Pero, lograr una caracterización satisfactoria de las herrumbres adherente (AR) y no adherentes (NAR) siempre implica el uso de adicionales y nuevas técnicas. En este estudio, se presentan resultados de medidas por espectroscopia Mössbauer (MS) y DRIFT para la determinación de las fases presentes en las herrumbres. Adicionalmente, se investigó la morfología en las herrumbres y se estimó la cantidad de hierro presente en las AR y NAR, por medio de SEM-EDX y gravimetría.

2. Ensayos de corrosión y técnicas usadas

En un recipiente se sumergieron cuatro probetas de acero del tipo AISI-SAE 1006 con dimensiones de $100 \times 30 \times 3 \text{ mm}^3$ en una solución de NaCl con concentración de 0.6M en agua destilada. Primero las probetas fueron limpiadas en una cámara de arena a presión (sandblasting) hasta alcanzar el grado de blanco metálico, lavadas con agua, detergente y alcohol metílico, secadas y pesadas. Después de 7 días de inmersión se extrajeron, se secaron y pesaron. Los productos de corrosión adheridos al metal se retiraron mediante raspado y se pesaron, tanto la probeta como la herrumbre. La solución se filtró y se obtuvo la herrumbre NAR, secándola durante 24 horas a 40°C , y se pesó. Las herrumbres fueron maceradas hasta obtener un polvo homogéneo y fino. Los espectros MS fueron tomados en modo transmisión a temperatura ambiente usando una fuente de Co-57 embebida en una matriz de Rodio. Los espectros se ajustaron con perfiles de línea Lorentzianos usando el programa MOSF [7]. Los espectros DRIFT fueron medidos en un equipo FT-IR Nicolet Avatar 330 de Termo Electrón Co. Las muestras se diluyeron en una proporción de 10% de muestra por 90% de KBr. Las medidas SEM-EDX se hicieron en un sistema JEOL - 1594LV EDXSEM.

3. Resultados y discusión

El contenido de hierro en la probeta medido en un espectrómetro de emisión óptica Shimadzu OES5500 fue de 99.375 wt. %. En la Figura 1(a) se muestran los espectros MS a temperatura ambiente de las muestras AR y NAR. La muestra AR se ajustó con tres sextetos y un doblete. Dos de los sextetos, ajustados con campos magnéticos hiperfinos (B_f) 45.6(1) y 48.7(1) T, desdoblamientos cuadrupolares (Δ) cero para ambas, y desvíos isoméricos (δ) de 0.59(1) y 0.42(1) mm/s, respectivamente, se atribuyen a una fase espinela de magnetita ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) o posible combinación de $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ / maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). El otro sexteto se ajustó con parámetros, $B_f = 34.6(1) \text{ T}$, $\Delta = -0.25(2) \text{ mm/s}$ y $\delta = 0.37(1) \text{ mm/s}$, se atribuye a una fase de $\alpha\text{-FeOOH}$. Para el doblete se encontró $\Delta = 0.54(4) \text{ mm/s}$ y $\delta = 0.36(1) \text{ mm/s}$, correspondiente a la presencia de $\gamma\text{-FeOOH}$ y/o $\beta\text{-FeOOH}$. En cuanto al espectro MS de la muestra NAR se ajustó con dos dobletes, los cuales presentaron parámetros $\Delta = 0.54(1) \text{ y } 0.95(1) \text{ mm/s}$, respectivamente y $\delta = 0.37 \text{ mm/s}$ fijado para ambas fases. Los dobletes son atribuidos a las fases $\gamma\text{-FeOOH}$ y posible coexistencia de $\beta\text{-FeOOH}$ y $\alpha\text{-FeOOH}$ superparamagnética. Asumiendo que en la AR la única fase espinela presente es $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, se determinó el parámetro de oxidación, x , siguiendo el procedimiento descrito por Barrero et al. [8], el cual fue de 0.074(1). La composición obtenida por MS de la AR consiste en un 40.7% del sistema $\gamma\text{-FeOOH}/\alpha\text{-FeOOH}$.

FeOOH sp, un 30,8% de la fase espinela, al parecer Fe_3O_4 y un 28,5% $\alpha\text{-FeOOH}$ magnética. En la NAR no aparece la fase espinela. La medida del parámetro de oxidación, x , indica que la fase $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ presente en la AR es no-estequiométrica, y es necesario profundizar en las causas de esto.

En la figura 1(b) se presentan los espectros DRIFT de las muestras AR y NAR. En la AR se identifican bandas de 3188, 1163, 1094, 1012 y 596 cm^{-1} correspondientes a $\gamma\text{-FeOOH}$, y las bandas de 885 y 793 cm^{-1} , características de $\alpha\text{-FeOOH}$ de baja cristalinidad [9].

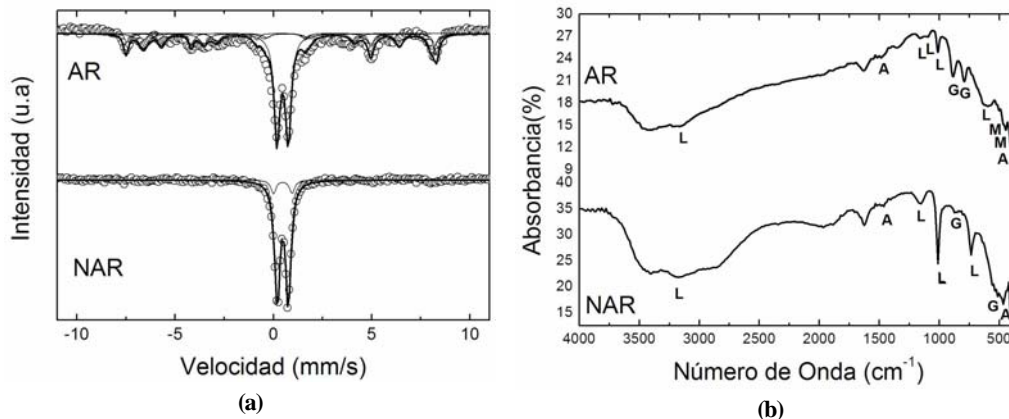


Fig. 1. (a) Espectros MS muestras AR y NAR. (b) Espectros IR muestras AR y NAR donde L= $\gamma\text{-FeOOH}$, G= $\alpha\text{-FeOOH}$, A= $\beta\text{-FeOOH}$ y M = $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$.

Las bandas de 503 y 445 cm^{-1} se le atribuyen a $\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ y las de 1522 y 410 cm^{-1} corresponden a $\beta\text{-FeOOH}$. De otro lado, en la muestra NAR se identificaron bandas de 3188, 3168, 1163, 1012, 735 y 467 cm^{-1} características de $\gamma\text{-FeOOH}$, una banda de 874 cm^{-1} de $\alpha\text{-FeOOH}$ y una de 411 cm^{-1} de $\beta\text{-FeOOH}$. La intensidad relativa de las bandas asociadas a $\gamma\text{-FeOOH}$, comparada con las bandas de las demás fases, indican la mayor abundancia de ésta. Es de notar que en las medidas DRIFT no se detectaron bandas asociadas a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. En cuanto a las medidas DRIFT, la intensidad de la banda alrededor de 880 cm^{-1} asignada a la fase $\alpha\text{-FeOOH}$ en la AR es mayor que en la NAR. Esto indica una mayor abundancia de $\alpha\text{-FeOOH}$ en la AR. Además, la banda de 793 cm^{-1} de $\alpha\text{-FeOOH}$ no se alcanza a detectar en la NAR, posiblemente debido a su poca abundancia relativa. De otro lado, se identificaron mayor número de bandas de $\gamma\text{-FeOOH}$ en la NAR que en la AR y con intensidades mayores, indicativo de una mayor abundancia de $\gamma\text{-FeOOH}$ en la NAR. En ambas muestras se detecta la presencia de bandas de $\beta\text{-FeOOH}$. Esto podría explicarse por la presencia de iones Cl. La separación de las bandas de 794 y 892 cm^{-1} en la $\alpha\text{-FeOOH}$ bien cristalizada, disminuye al disminuir su cristalinidad [9]. De las medidas DRIFT se encontró una separación de 94 cm^{-1} , indicador de que la fase $\alpha\text{-FeOOH}$ presente en la AR es de baja cristalinidad. Se sugiere que lo anterior se debe a la presencia de aniones (Cl) y cationes (Cr, Cu, Mn) en el acero [10].

En la Figura 2(a) y 2(b) se observan micrografías SEM de las muestras AR y NAR tomadas con voltaje de aceleración de 15 kV. En ambos casos se aprecia la formación de aglomerados, con tamaños mínimos de 1.6 y 4.4 μm para AR y NAR, respectivamente. El carácter adherente ó no adherente de la herrumbre podría estar relacionado directamente con el tamaño de estos aglomerados. A mayor tamaño de aglomerados, mayor tendencia al desprendimiento de la superficie del metal. Finalmente, las medidas de

composición química realizados por SEM-EDX dieron como resultado 71.49 y 77.87% de contenido promedio de peso de hierro en la AR y la NAR, respectivamente.

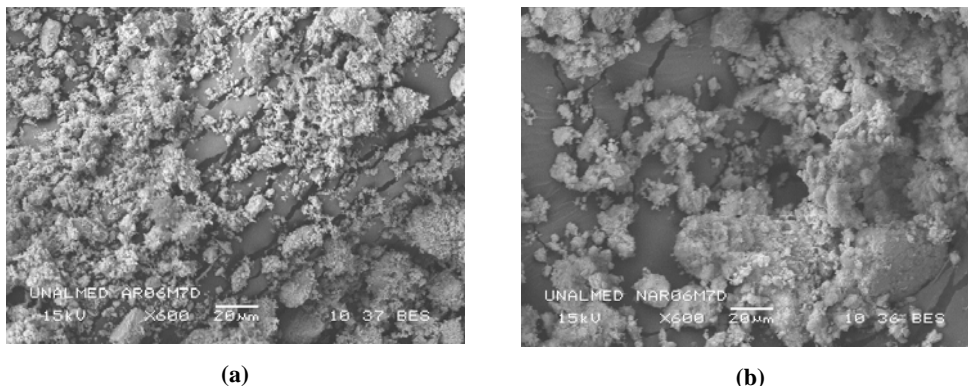


Fig. 2. Imagen SEM a escala de 20µm para la muestras AR (a), y NAR (b).

4. Conclusiones

En un ensayo de inmersión total se caracterizaron las herrumbres AR y NAR mediante las técnicas MS, DRIFT y SEM-EDX. La herrumbre NAR, estuvo compuesta de lepidocrocita, akaganeita y goethita superparamagnética, mientras que la AR, además de las anteriores, presentó magnetita y goethita. Las herrumbre forman aglomerados con tamaños estimados para AR y NAR de 1.6 y 4.4 µm, respectivamente. Las medidas SEM-EDX de composición química de las herrumbres indicaron mayor cantidad de hierro en la NAR que en la AR.

4. Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero al CODI - Universidad de Antioquia y al CIDI - Universidad Pontificia Bolivariana (Proyecto código E01248), al CIDI- Universidad Pontificia Bolivariana (Proyecto código 889-05/06-27) y a Colciencias (Proyecto Centro de Excelencia en Nuevos Materiales), lo cual permitió la realización de este trabajo.

5. Referencias

- [1] Q. C. Zhang et al, Mater. Chem. Phys., 77 (2002) 603-608.
- [2] Y. Y. Chen et al, Mater. Sci. Eng. A., 398 (2005) 47-59.
- [3] R.E. Melchers, et al. Corros. Sci., 45 (2003), 923-940
- [4] K. E. García et al, Hyperfine Interact., 148/149 (2003), 177-183.
- [5] K.E. García et al., Corros. Sci., 48 (2006), (2006), 2813-2830.
- [6] F. R. Pérez et al, Rev. Col. Fis., Aceptado para publicación.
- [7] R. Vandenbergue et al, Hyperfine Interact., 83 (1994), 29.
- [8] C. A. Barrero et al, Hyperfine Interact., 134 (2001) 141-152
- [9] R. M. Cornell and Schwertmann, The Iron Oxides, VCH Publishers, N. Y., 1996.
- [10] A. L. Morales et al, Phys. Stat. Sol. (b) 220(2000) 351-356.