

TRANSFORMACION DE LA LEPIDOCROCITA EN GOETITA EN LOS PRODUCTOS DE CORROSION DEL ACERO 09G2 EN EL CLIMA DE CUBA

C. Haces, F. Corvo y N.R. Furet

Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, Cuba

Recibido: 15 de mayo de 1986

ABSTRACT. Evidence for lepidocrocite-goethite transformation in corrosion products of a Mn-low alloy steel was found. X-Ray and weight loss results shown that phases changes or their relative quantity do not appreciably influence on corrosion rate; however, the particle size and corrosion products layer homogeneity seems to be very important. A lineal correlation between goethite concentration and weight loss of steel was found. On this base, it is proposed that goethite concentration could be used as an indication of the corrosion process.

RESUMEN. En los productos de corrosión de un acero bajo aleado al manganeso se comprobó el mecanismo de transformación de la lepidocrocita en goetita mediante análisis de rayos X y corrosión. Se demuestra que la velocidad de corrosión en este acero no depende de la variación de las fases o de las cantidades relativas de ellas, sino de los tamaños de las partículas y de la homogeneidad en las capas. Se encontró correlación lineal entre la concentración de goetita y la pérdida en peso del acero, por lo que esto puede ser una medida del avance de la corrosión.

INTRODUCCION

En un trabajo anterior¹ se informa que la transformación de la lepidocrocita en goetita ocurre en los productos de corrosión de aceros al carbono en el clima tropical húmedo de Cuba. Syderger y Ericsson² encontraron que la relación lepidocrocita-goetita cambia con el tipo de acero y con el tiempo de exposición a la atmósfera. Misawa y col.³ hallaron cantidades mayores de lepidocrocita en la herrumbre del acero bajo aleado que en el acero al carbono. Kamrowskii⁴ encontró en productos de corrosión de tres años de exposición que la lepidocrocita se produce en tres veces más cantidad y la goetita 1,25 veces en mayor cantidad en el acero bajo aleado que en el acero al carbono.

El objetivo de este trabajo consistió en determinar las características de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ en el acero bajo aleado (09G2) en distintas zonas del clima tropical húmedo de Cuba. Este acero se emplea en la construcción de herramientas y maquinarias, así como en los puntos de unión de las líneas del ferrocarril.⁵

MATERIALES Y METODOS

Se empleó un acero bajo aleado 09G2 cuya composición se muestra en la Tabla I.

TABLA I
Composición química del acero 09G2

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
			máx.	máx.		
(%)						
0,12 a 0,18	0,20 a 0,40	1,4 a 1,8	0,040	0,40	0,30	0,30

El tamaño de las muestras fue de (150 X 100 X 2) mm y fueron expuestas a la atmósfera en dos estaciones experimentales, una calificada como rural y la otra como marina-industrial durante 1; 3; 6; 12; 24; 36 y 48 meses en un soporte a 45° con respecto al plano horizontal y de frente al sur.

Los productos de corrosión fueron separados mecánicamente mediante una espátula de níquel. Las muestras se decaparon en una disolución al 20 % de ácido sulfúrico con un inhibidor apropiado. La velocidad de corrosión fue determinada por el método de pérdida en peso.

La determinación de fases cristalinas se realizó por el método de Debye-Scherrer, utilizando radiación K_{α} del hierro, y la determinación cuantitativa por el método del estándar interno.⁶ Para la construcción de la curva de calibración, se sintetizaron patrones de goetita y lepidocrocita de acuerdo a las técnicas de Brauer.⁷ Se midieron las áreas integrales de las reflexiones de índices de Miller, (120) de la lepidocrocita, (110) de la goetita, refiriéndose en todos los casos al área integral de la reflexión (200) del fluoruro de litio. Los errores relativos fueron del 4 % para la goetita y del 4,5 % para la lepidocrocita.

Las mediciones se realizaron en un difractómetro HZG-3 de la TUR provisto de contador proporcional y discriminador de pulso.

Los espectros Mössbauer se obtuvieron en un espectrómetro inglés "Harwell Mössbauer Group". Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente, la radiación gamma fue detectada por un detector de centelleo. La densidad superficial de las muestras fue de 20 mg/cm². La fuente utilizada fue de ⁵⁷Co con matriz de Rh. Para la calibración se utilizó como referencia el pentaciano nítrico ferrato III de sodio dihidratado. Se empleó el programa de computación "Resolución de Espectros de Mössbauer" (REM).⁸

Se realizaron análisis semi-cuantitativos de Mn, Si, Ni, Co, Cr y Cu por Espectrografía de Emisión Atómica en un espectrógrafo PG-S2 con rejilla de 650 cortes/mm. Se empleó "buffer" de carbonato de sodio más grafito al 4 % con una relación de dilución 1:5.

La determinación de dióxido de azufre atmosférico⁹ se realizó mediante el método de la filtratita y la del cloruro por el método de la bujía seca.

RESULTADOS

Los análisis por el método de Debye-Scherrer mostraron que las fases cristalinas presentes en las muestras de ambas estaciones experimentales son la goetita, la lepidocrocita y pequeñas cantidades de magnetita según patrones, ASTM¹⁰ 17-536, 8-98, 11-614, lo que coincide con lo descrito¹ para el acero CT-3.

Las intensidades de las reflexiones de la magnetita son muy pequeñas por lo que su determinación cuantitativa no tendría significación debido a errores muy grandes.

En la figura 1 se muestran las variaciones de las concentraciones (%) cristalinas de goetita y de lepidocrocita en función del tiempo de exposición para las dos estaciones. El comportamiento cualitativo es semejante, se demuestra que la transformación de la lepidocrocita en goetita es más rápida en la atmósfera marina-industrial que en la rural, posiblemente debido a una mayor presencia de contaminación (fundamentalmente sulfatos y cloruros).

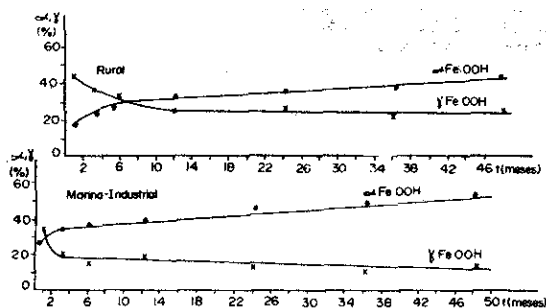


Fig. 1.

Los resultados de las evaluaciones gravimétricas de pérdida en peso y la concentración de dióxido de azufre en la atmósfera de las dos estaciones aparecen en la Tabla II. Es conocido que el SO₂ del aire después de disolverse en la capa de agua que cubre el metal se oxida rápidamente a sulfato.

TABLA II

Concentración de SO₂ y pérdida en peso determinadas en las estaciones marina-industrial y rural a tiempos de exposición diferentes

Tiempo meses	Estación Marina-Industrial		Estación Rural	
	pérdida en peso g/m ²	[SO ₂] g/m ² . d	pérdida en peso g/m ²	[SO ₂] g/m ² . d
1	71	44	59	14
3	201	47	112	17
6	286	42	151	14
12	397	42	260	15
24	688	39	376	15
26	773	40	466	15
48	954	41	581	16

Al relacionar la concentración de goetita con la pérdida en peso (Fig. 2) para las dos estaciones se encontró que existe correlación lineal ($r = 0,9803$) a partir de 6 meses de exposición en ambas estaciones.

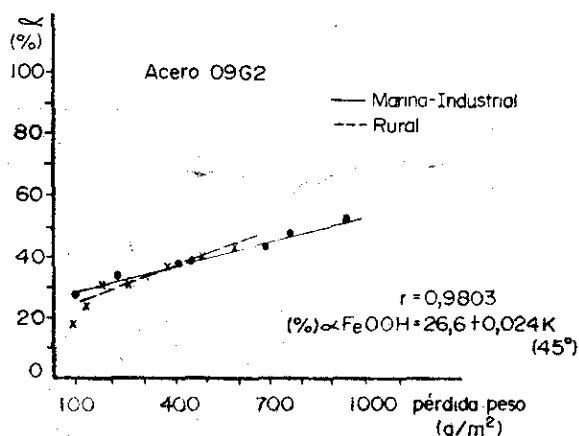


Fig. 2.

Se determinó la ecuación de regresión correspondiente:

$$(\%) \alpha \text{ FeOOH} = 26,6 + 0,24 K_{(45^\circ)}$$

Se observa que a los 6 meses en ambas estaciones se alcanzan las mismas condiciones de transformación de los productos de corrosión ya que la cantidad de γ se hace más baja que la de α , al inverso de lo que ocurre en los estadios iniciales. Por este motivo se escogió un tiempo mínimo de 6 meses para establecer la correlación. Esto debe estar relacionado con el hecho de que a los 6 meses todo el metal se encuentra cubierto por productos de corrosión, pudiendo alcanzarse la velocidad de corrosión estacionaria.

Los análisis semicuantitativos por Espectrografía de Emisión Atómica determinaron la presencia del hierro como constituyente y la incorporación de los elementos aleantes a la herrumbre, lo que se muestra en la Tabla III.

TABLA III

Análisis semi-cuantitativo por Espectrografía de Emisión Atómica para productos de corrosión

Producto de corrosión	Mn	Si	Ni	Cr	Cu	Co
Marina-Industrial	0,3 a 1	0,03 a 0,1	0,03 a 0,1	0,01 a 0,03	0,01	0,001
Rural	0,3 a 1	0,03 a 0,1	0,03 a 0,1	0,01 a 0,03	0,01	0,001

En las figuras 3 y 4 aparecen los espectrogramas Mössbauer de los productos de corrosión del acero 09G2; se observa un doblete central atribuible al compuesto paramagnético de la lepidocrocita y un sexteto asimétrico con efecto de relajación correspondiente a la goetita.

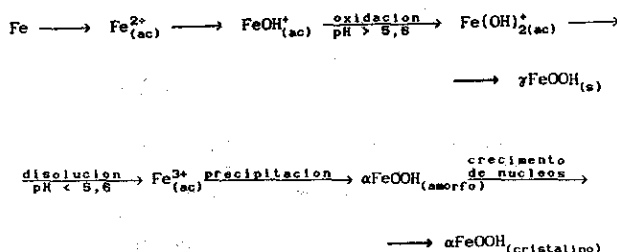
Los valores de campo magnético (H), corrimiento isomérico (δ) y desdoblamiento cuadrupolar (Δ) se detallan en la Tabla IV.

Los valores de campo magnético para goetitas cristalinas según se describen en la literatura¹¹ son de 370 kOe. En las goetitas obtenidas en acero 09G2 el valor de campo magnético se redujo hasta valores entre 280 y 290 kOe; lo que demuestra que la estructura hiperfina magnética tiende a destruirse y que se debe en estos casos al tamaño pequeño de partícula y a la presencia de otros elementos en la estructura. Los valores bajos del corrimiento isomérico para estas goetitas corroboraron la inclusión de los elementos aleantes en la estructura.

Los corrimientos isoméricos y el desdoblamiento cuadrupolar descritos para la fase gamma corresponden a valores típicos de la lepidocrocita.

DISCUSION

De acuerdo a las observaciones realizadas sobre los productos de corrosión obtenidos se propone el mecanismo siguiente:



El catión ferroso al hidrolizarse aumenta el pH y produce la especie química FeOH^{+} que en presencia de aire se oxida formando el $\text{Fe}(\text{OH})^{+}_{2}$ que precipita posteriormente a pH mayores que 5,6. Debido a la disolución del dióxido de azufre en el agua de lluvia, de rocío o de la condensación del agua de la humedad de la niebla,¹² puede producirse una disminución del pH hasta 4, lo que produce la disolución de la lepidocrocita que no es estable a pH menores. Cuando el nivel de concentración de los iones férricos rebasa la constante del producto de solubilidad comienzan a precipitar núcleos de goetita con un tamaño de partícula extremadamente pequeño y amorfo a los rayos X, que producen en el espectro Mössbauer un amplio efecto de relajación. Los parámetros determinados en los espectros Mössbauer muestran la evidencia experimental de que el producto amorfo desde etapas tempranas en climas tropicales húmedos es el oxihidróxido α en contradicción con lo planteado por Misawa y colaboradores.¹³

La presencia de elementos aleantes en el acero, al parecer propician una mayor velocidad de disolución que produce en la herrumbre un aumento en la cantidad de lepidocrocita, seguida de una gran cantidad de núcleos de goetita que forma una mayor cantidad de producto amorfo que la descrita¹ para experimentos similares pero con un acero al carbono. Este aspecto es uno de los responsables de la menor velocidad de corrosión que presenta el acero bajo aleado.¹⁴

Los contenidos de goetita y de la lepidocrocita obtenidos en los productos de corrosión del acero bajo aleado sólo se desvían del comportamiento de los productos de corrosión del acero al carbono en los tres primeros meses del año donde la lepidocrocita está en una mayor cantidad, al parecer en el clima tropical húmedo la menor velocidad de corrosión en el acero bajo aleado no depende de la variación de la fase ni de la relación cuantitativa de la transformación $\gamma \rightarrow \alpha$; después del tamaño de partícula de las fases formadas.

La diferencia en el comportamiento corrosivo de los aceros CT-3 y 09G2 comienza a hacerse notable a partir del año de exposición, lo que pudiera explicarse porque a este tiempo ya se alcanza una capa de productos de corrosión más homogénea en el caso del acero 09G2 en comparación con el CT-3.

La correlación encontrada entre las velocidades de corrosión y la cantidad de goetita, corrobora¹ la posibilidad de determinar velocidades de corrosión de este material en condiciones semejantes sólo con un análisis cuantitativo por DRX.

CONCLUSIONES

Se propone el mecanismo en que la lepidocrocita se transforma en goetita en un acero bajo aleado en el clima tropical húmedo de Cuba.

Se encontró una ecuación:

$$(\%) \alpha \text{FeOOH} = 26,6 + 0,024 K_{(45 \text{ o})}$$

que permite determinar la corrosión mediante un análisis cuantitativo por DRX, aplicado a regiones tropicales con un nivel de contaminación de dióxido de azufre entre 10 y 50 mg/m^2 y de cloruro entre 30 y 60 mg/m^2 . d.

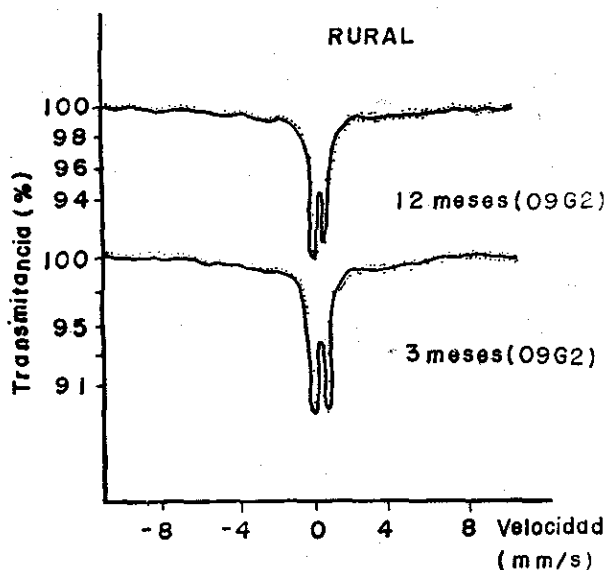


Fig. 3.

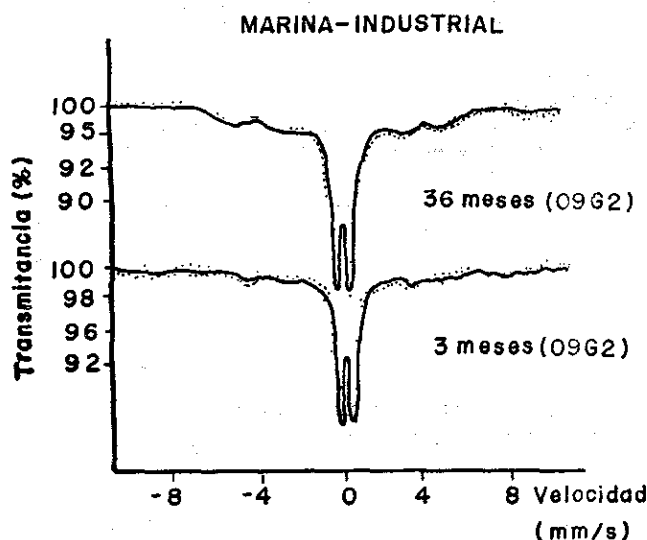


Fig. 4.

TABLA IV

Valores de los corrimientos isoméricos, campo magnético y desdoblamientos cuadrupolares de la goetita y de la lepidocrocita

Tiempo (meses)	Goetita		Lepidocrocita	
	d mm/s	H(kOe) *	d mm/s	Dmm/s
3 (MI)	0,43 ± 0,10	281 ± 1	0,63 ± 0,01	0,60 ± 0,01
36 (MI)	0,56 ± 0,03	290 ± 4	0,63 ± 0,01	0,60 ± 0,01
3 (R)	0,54 ± 0,04	283 ± 6	0,62 ± 0,01	0,60 ± 0,01
12 (R)	0,59 ± 0,03	295 ± 5	0,62 ± 0,01	0,60 ± 0,01

MI Marina industrial; R Rural; * (1 kOe = 79 577,5 A/m)

La formación de una capa de producto de corrosión con características amorfas puede ser uno de los factores que retardan la velocidad de corrosión de los aceros bajo aleados y no la variación en la composición de las fases.

BIBLIOGRAFIA

1. Haces C. y Corvo F. Revista Iberoamericana de Corrosión y Protección, mayo-junio, 11, 1982.
2. Syderger T. i Ericsson R. Werkst u. Korr., 28, 154, 1977.
3. Misawa T., Kyuno T., Suetaka K. and Shimodaira S. Corr. Sci., 11, 35, 1971.
4. Kamrowskii J. Ochroune Korozi, 24, 193, 1981.
5. Vedenkin S.G., Dobrolinbov V.V., Mikhailova L.M. and Molgina B.M. Proceedings of Third International Congress on Metallic Corrosion, 4, 413, 1969.
6. Klug y Alexander "X-Ray Diffraction Procedures". Ed. John Wiley and Sons, 1974.
7. Brauer G. "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry". 2da. Edición 2, 1 499, 1968.
8. Díaz C., Pascual R. y Roque R. "Programoteca CENIC" Programa Resolución de Espectros de Mössbauer, 1982.
9. Berukstis G.K. y Klark G.B "Resistencia a la corrosión de metales y capas metálicas en condiciones atmosféricas" 147 Ed. Nauka URSS, 1971.
10. ASTM X-Ray Diffraction Data Cards, 1968.
11. Marshall A. and Rutherford L. J. Colloid Interface Sci. 37, 398, 1971.
12. Sugawa M. and Shimodaira S. Japan J. Inst. Metals, 33, 1 149, 1969.
13. Misawa T., Nashimoto K. and Shimodaira S. Corros. Sci., 14, 131, 1974.
14. Okada H., Hosoi Y., Yukawa K. and Naito M. Corrosion-Nace 26, 278, 1969.

XI SEMINARIO CIENTIFICO CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

31 de octubre al 3 de noviembre de 1990
Ciudad de La Habana
Cuba

CURSOS PRE-EVENTO

Durante los días 29 y 30 de octubre se impartirán cursos teórico-prácticos, cuyo desarrollo permitirá a los asistentes conocer los fundamentos de los temas seleccionados. Estos cursos también ofrecerán a los participantes la posibilidad de conocer o ampliar sus conocimientos sobre las técnicas y procedimientos empleados en las materias objeto de estudio.

TEMATICAS

1. Zeolitas
2. Mejoramiento genético de la caña de azúcar
3. Tratamiento de residuales agro-industriales
4. Técnicas en microscopia electrónica
5. Diagnóstico rápido en microbiología

El idioma empleado será el español.

La cuota de inscripción será de US\$ 50. Esta cuota será abonada en la sede del evento.

La solicitud podrá ser efectuada durante el desarrollo de los eventos, de existir aún capacidad de matrícula.

CORRESPONDENCIA

C.Dr. Silvio Montalvo Martínez
Centro Nacional de Investigaciones Científicas
Ave. 25 y calle 158, Cubanacán, Playa
Apartado Postal 6990
Télex 51 1582 CNIC CU FAX 21 9446
Ciudad de La Habana, Cuba