



UNIVERSIDAD DE ORIENTE  
NÚCLEO DE SUCRE  
ESCUELA DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LA RUPTURA DE LA PELÍCULA DE PASIVACIÓN DE DOS  
TIPOS DE ACEROS MICROALIADOS AL NIOBIO EXPUESTOS A UNA  
ATMÓSFERA RURAL-MARINA  
(Modalidad: Investigación)

JUAN ENRIQUE GARCÍA SALAZAR

TRABAJO DE GRADO PRESENTADO COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

CUMANÁ, 2010

ESTUDIO DE LA RUPTURA DE LA PELÍCULA DE PASIVACIÓN DE DOS  
TIPOS ACEROS MICROALIADOS AL NIOBIO EXPUESTOS A UNA  
ATMÓSFERA RURAL- MARINA

APROBADO POR:

---

Benjamín Hidalgo-Prada, Ph.D

Asesor

---

Alfonso Pérez

Jurado

---

José Guilarte

Jurado

## INDICE GENERAL

DEDICATORIA .....	i
AGRADECIMIENTOS .....	ii
LISTA DE TABLAS .....	iii
LISTA DE FIGURAS .....	iv
RESUMEN.....	x
INTRODUCCIÓN .....	1
METODOLOGÍA .....	17
1. INSTALACIÓN DE LOS BASTIDORES EN LAS DIFERENTES ZONAS DE EXPOSICIÓN.....	17
1.1. Zona atmosférica.....	17
1.2. Zona de salpicado.....	18
1.3. Zona de inmersión.....	19
1.4. Preparación de las probetas para los ensayos de corrosión atmosférica (Norma ASTM G50-76).....	20
2. MUESTREO .....	20
2.1. Preparación de las muestras de acero para microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis por espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS).....	22
3. ANÁLISIS POR MEB/EDS .....	22
4. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX).....	26
5. ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS .....	32
5.1. Preparación de los electrodos de trabajo (AMNb 1 y AMNb 2).....	34
5.2. Medición del potencial de corrosión ( $E_{eq}$ ) a circuito abierto .....	35
5.3. Ensayos electroquímicos.....	36
5.4. Rapidez de corrosión ( $V_{corr}$ ).....	38
RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	39

1. ENSAYOS DE CAMPO.....	39
2. ANÁLISIS POTENCIOSTÁTICOS DE LOS ACEROS MICROALEADOS AL NIOBIO EXPUESTOS EN UNA SOLUCIÓN DE <i>NaCl</i> AL 3,5%. .....	41
2.1. Curva de polarización potenciodinámica .....	41
2.2. Potencial a circuito abierto (E vs t).....	41
2.3. Curvas de Tafel .....	43
3. ANÁLISIS POR MEB y EDS .....	48
3.1. Análisis morfológico por MEB de los productos de corrosión encontrados en los aceros microaleados al niobio expuestos en una atmósfera rural-marina.	48
3.2. Muestras de acero microaleado (1) expuestas en la zona de inmersión.....	52
3.3. Muestras de acero microaleado (2) expuestas en la zona de inmersión.....	60
3.4. Muestras de acero microaleado (2) expuestas en la zona atmosférica.....	64
3.5. Muestras de acero microaleado (2) expuestas en la zona de salpicado.....	73
3.6. Análisis de composición química de los aceros microaleados al niobio 1 y 2 mediante (EDS).....	83
3.7. Análisis de composición química mediante EDS de algunos productos de corrosión encontrados en los aceros microaleados al niobio expuestos en una atmósfera rural-marina de acuerdo a las normas G50-76 .....	85
4. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN POR DRX DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN ENCONTRADOS EN LOS ACEROS MICROALEADOS AL NIOBIO EXPUESTOS EN UNA ATMÓSFERA RURAL-MARINA.....	89
5. CORRELACIÓN-POSIBLES MECANISMOS DE RUPTURA DE LA PELÍCULA DE PASIVACIÓN DE LOS ACEROS MICROALEADOS 1 Y 2 EXPUESTOS EN UNA ATMÓSFERA RURAL-MARINA.....	98
CONCLUSIONES .....	102
RECOMENDACIONES.....	104
LISTA DE ABREVIATURAS .....	105
BIBLIOGRAFÍA .....	106
APÉNDICE.....	112

ANEXOS ..... 118  
HOJA DE METADATOS ..... 122

## **DEDICATORIA**

A Dios sobre todo.

A mis Padres: Asunción y María.

A mi hermano: Daniel.

A mis familiares y amigos.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios. Por permitirme alcanzar esta meta tan importante y de impulso, por refugiarme y alentarme en los momentos más difíciles y tornar las situaciones adversas a mi favor. ¡Gracias amado Señor Jesucristo!

A la Universidad de Oriente – Núcleo de Sucre, al Departamento de Química, al Instituto Oceanográfico de Venezuela (IOV) por su ayuda para hacer posible la instalación de las estaciones de corrosión atmosférica y uso de las instalaciones de la estación hidrobiológica de Turpialito. En especial al Instituto de Investigaciones en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCAUDO), que me dio la oportunidad de formar parte de él. ¡Gracias! A mi Asesor, Técnicos y demás profesores que de alguna u otra manera me orientaron. Gracias en especial al Ph.D, Benjamín Hidalgo-Prada, por su apoyo y confianza durante mi formación profesional, al técnico José Luís Prin por aportar sus conocimientos en el manejo instrumental y enseñanza, al técnico Oscar Zorrilla del Geológico de PDVSA del Chaure por su tiempo dedicado. Así como también a los Dr(s) Oscar González y Gustavo Liendo por todo el apoyo brindado en la parte de Difracción de Rayos X (DRX).

A ti Madre, Padre. Por guiarme siempre por el mejor camino y apoyarme durante todos mis estudios. A ti Lourdes Hernández Por tu comprensión y apoyo, por hacer mi vida más feliz. A todos mis Amigos y Hermano. Por apoyarme, y ayudarme, en especial Jesús Campos, Alejandro González, Miguel López, Felicia Peña, y a mi hermano José García por la valiosa ayuda prestada en los ensayos de campo en la parte de buceo, trabajo con resinas y fibra de vidrio, traslado e instalación de las estaciones y muestras hasta la culminación de los ensayos.

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Datos obtenidos mediante los ensayos potencioestaticos en una solución de <i>NaCl</i> para los aceros microaleados al niobio. ....	47
Tabla 2. Composición de aceros microaleados al niobio (1) y (2) realizado por EDX. ....	83
Tabla 3. Composición química del área marcada de la película de óxido del acero microaleado (2) para la tercera semana de exposición en la zona de inmersión.....	86
Tabla 4. Composición química del área marcada de la película de óxido del acero microaleado (1) para la quinta semana de exposición en la zona de inmersión. ....	88
Tabla 5. Datos cristalográficos obtenidos del Difractograma (figura 62) para los óxidos encontrados en la muestra de acero microaleado (2) a una semana de exposición en la zona de inmersión (L= Lepidocrocita, P= Pirrotita, H= Halita). ....	90
Tabla 6. Correlación de los distintos tipos de óxidos encontrados en las probetas a diferentes tiempos de exposición y zona de exposición.....	94

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). .....	5
Figura 2. Goethita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$ también conocida como $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ). .....	5
Figura 3. Lepidocrocita ( $\text{Fe}^{3+} \text{O(OH)}$ o $\gamma\text{-FeOOH}$ ). .....	6
Figura 4. Ferrihidrita (Composición exacta indeterminada pero con núcleo dominante de $\text{FeOOH}$ ). .....	6
Figura 5. Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). .....	6
Figura 6. Maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). .....	7
Figura 7. Algunos daños ocasionados en atmósfera marina (a) Embarcación marítima, (b) Propela de la embarcación. ....	11
Figura 8. Sujetadores para los bastidores (a) Piezas que forman el sujetador, (b) Armado del sujetador y (c) Graduación para fijar las probetas de acero microaleado a los bastidores. ....	13
Figura 9. Ubicación geográfica de la instalación de los bastidores para los ensayos de corrosión atmosférica. ....	17
Figura 10. Instalación del bastidor para la zona atmosférica según la norma ASTM G50-76. ....	18
Figura 11. Instalación del bastidor para la zona de salpicado según la norma ASTM G50-76. ....	19
Figura 12. Bastidor para zona de inmersión según la norma ASTM G50-76. ....	19
Figura 13. Muestras recolectadas en el periodo de muestreo correspondiente a 6 semanas (14/08/2009 al 18/09/2009), expuestas a una atmósfera rural-marina según la norma ASTM G50-76. ....	21
Figura 14. Microscopía electrónica de barrido (a) Esquema de funcionamiento (b) Señales que se originan en la superficie de una muestra como resultado de la interacción con el haz de electrones. ....	25

Figura 15. Diagrama esquemático del sistema de Espectrometría de rayos X por Energía Dispersiva (EDS).....	26
Figura 16. Muestras extraídas de la superficie de las probetas de aceros microaleados al niobio para el análisis por difracción de rayos-X.....	27
Figura 17. Representación esquemática de la difracción de Rayos X. ....	28
Figura 18. Curva de polarización completa para un material activo - pasivo.....	33
Figura 19. Electrodo de trabajo para ensayos electroquímicos (Normas ASTM G3 - 89, ASTM G5 - 87).....	35
Figura 20. Ensayo electroquímico (a) Potenciostato acoplado al computador (b) Instalación de celda electroquímica. ....	36
Figura 21. Curva teórica de Tafel. ....	37
Figura 22. Observaciones realizadas en el ensayo de campo sobre el ataque superficial relativo a las probetas de los dos tipos de acero microaleado al niobio en la zona de inmersión. ....	39
Figura 23. Observaciones realizadas en el ensayo de campo sobre el ataque superficial relativo a las probetas de los dos tipos de acero microaleado al niobio en la zona de salpicado. ....	40
Figura 24. Observaciones realizadas en el ensayo de campo sobre el ataque superficial relativo a las probetas de los dos tipos de acero microaleado al niobio en la zona atmosférica.....	40
Figura 25. Potencial de equilibrio del acero microaleado (1).....	41
en medio salino a 28 °C.....	41
Figura 26. Potencial de equilibrio del acero microaleado (2).....	42
en medio salino a 28°C.....	42
Figura 27. Curva de polarización potenciodinámica del acero microaleado (1).....	45
en medio salino a 28°C.....	45
Figura 28. Curva de polarización potenciodinámica del acero microaleado (2).....	46
en medio salino a 28°C.....	46

Figura 29. Comparación de curvas potenciodinámicas para los aceros microaleados (1) y (2) en un medio salino a 28°C. ....	47
Figura 30. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a distintas semana de exposición (2MI) segunda semana, (4MI) cuarta semana, (6MI) sexta semana, todas para el acero microaleado (1) en la zona de inmersión. ....	49
Figura 31. Iones desasociados. ....	50
Figura 32. Agrupación de núcleos. ....	50
Figura 33. Agrupación de núcleos y formación de semilla. ....	51
Figura 34. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la primera semana de exposición en la zona inmersión para acero microaleado (1). Donde: (a) 5 $\mu\text{m}$ , (b) 2,5 $\mu\text{m}$ , (c) 1 $\mu\text{m}$ . ....	52
Figura 35. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la segunda semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (1). Donde: (a) 10 $\mu\text{m}$ , (b) 5 $\mu\text{m}$ , (c) 2,5 $\mu\text{m}$ . ....	53
Figura 36. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la tercera semana de exposición en la zona inmersión para acero microaleado (1). Donde: (a) 50 $\mu\text{m}$ , (b) 25 $\mu\text{m}$ , (c) 10 $\mu\text{m}$ . ....	54
Figura 37. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la cuarta semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (1). Donde: (a) 25 $\mu\text{m}$ , (b) 10 $\mu\text{m}$ , (c) 5 $\mu\text{m}$ . ....	55
Figura 38. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la quinta semana de exposición para acero microaleado (1) en la zona de inmersión. Donde: (a) 25 $\mu\text{m}$ , (b) 10 $\mu\text{m}$ , (c) 5 $\mu\text{m}$ . ....	56
Figura 39. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la sexta semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (1). Donde: (a) 10 $\mu\text{m}$ , (b) 5 $\mu\text{m}$ . ....	57
Figura 40. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la sexta semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (1). Donde: (c) 2,5 $\mu\text{m}$ . ....	58

Figura 41. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a diferentes tiempos de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (1). Donde: 1MI corresponde a una semana de exposición, 3MI a tres semanas y 5MI a cinco semanas de exposición.....	59
Figura 42. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la tercera semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (2). Donde: (a) 10 $\mu\text{m}$ , (b) 5 $\mu\text{m}$ , (c) 2,5 $\mu\text{m}$ .....	60
Figura 43. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la cuarta semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (2). Donde: (a) 10 $\mu\text{m}$ , (b) 5 $\mu\text{m}$ , (c) 2,5 $\mu\text{m}$ .....	61
Figura 44. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la quinta semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (2). Donde: (a) 25 $\mu\text{m}$ , (b) 10 $\mu\text{m}$ , (c) 5 $\mu\text{m}$ .....	62
Figura 45. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la primera semana de exposición en la zona atmosférica para acero microaleado (2). Donde: (a) 5 $\mu\text{m}$ , (b) 2,5 $\mu\text{m}$ , (c) 500 nm.....	64
Figura 46. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la segunda semana de exposición en la zona atmosférica para acero microaleado (2). Donde: (a) 10 $\mu\text{m}$ , (b) 5 $\mu\text{m}$ , (c y d) 2,5 $\mu\text{m}$ , (e) 500 nm.....	66
Figura 47. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la tercera semana de exposición en la zona atmosférica para acero microaleado (2). Donde: (a) 50 $\mu\text{m}$ , (b) 10 $\mu\text{m}$ , (c) 5 $\mu\text{m}$ .....	68
Figura 48. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la cuarta semana de exposición en la zona atmosférica para acero microaleado (2). Donde: (a) 25 $\mu\text{m}$ , (b) 10 $\mu\text{m}$ , (c) 5 $\mu\text{m}$ .....	69
Figura 49. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la quinta semana de exposición en la zona atmosférica para acero microaleado (2). Donde: (a) 10 $\mu\text{m}$ , (b) 5 $\mu\text{m}$ , (c) 2,5 $\mu\text{m}$ .....	70

Figura 50. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la sexta semana de exposición en la zona atmosférica para acero microaleado (2). Donde: (a) 25 $\mu\text{m}$ , (b) 10 $\mu\text{m}$ , (c) 5 $\mu\text{m}$ . .....	71
Figura 51. Micrografía electrónica de barrido correspondiente a la tercera semana de exposición en la zona atmosférica para acero microaleado (2). Donde: (3RA) 5 $\mu\text{m}$ .	72
Figura 52. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la primera semana de exposición en la zona salpicado para acero microaleado (2). Donde: (a) 50 $\mu\text{m}$ , (b) 25 $\mu\text{m}$ , (c) 5 $\mu\text{m}$ , (d) 2,5 $\mu\text{m}$ . .....	75
Figura 53. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la segunda semana de exposición en la zona salpicado para acero microaleado (2). Donde: (a) 25 $\mu\text{m}$ , (b) 10 $\mu\text{m}$ , (c) 5 $\mu\text{m}$ , (d) 2,5 $\mu\text{m}$ . .....	76
Figura 54. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la tercera semana de exposición en la zona salpicado para acero microaleado (2). Donde: (a) 25 $\mu\text{m}$ , (b) 10 $\mu\text{m}$ , (c) 5 $\mu\text{m}$ , (d) 2,5 $\mu\text{m}$ . .....	77
Figura 55. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la cuarta semana de exposición en la zona salpicado para acero microaleado (2). Donde: (a) 25 $\mu\text{m}$ , (b) 10 $\mu\text{m}$ , (c) 5 $\mu\text{m}$ . .....	78
Figura 56. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la quinta semana de exposición en la zona salpicado para acero microaleado (2). Donde: (a) 10 $\mu\text{m}$ , (b) 5 $\mu\text{m}$ , (c) 2,5 $\mu\text{m}$ . .....	79
Figura 57. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la sexta semana de exposición en la zona salpicado para acero microaleado (2). Donde: (a) 500 $\mu\text{m}$ , (b) 10 $\mu\text{m}$ , (c) 5 $\mu\text{m}$ , (d) 2,5 $\mu\text{m}$ . .....	80
Figura 58. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a diferentes tiempos de exposición en la zona de salpicado para acero microaleado (2). Donde: 1RS corresponde a una semana de exposición, 3RS a tres semanas y 6RS a seis semanas de exposición.....	81

Figura 59. Micrografía electrónica de barrido correspondientes a la tercera semana de exposición en la zona de inmersión para el acero microaleado (2) con patrón de microanálisis por EDS en la zona marcadas. ....	85
Figura 60. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la quinta semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (1) ambas con patrón de microanálisis por EDS en las zonas marcadas. ....	87
Figura 61. Difractograma de óxidos encontrados en la probeta de acero microaleado (2) correspondientes a la primera semana de exposición en la zona de inmersión. ....	89
Figura 62. Esquema de posibles mecanismos de formación de la lepidocrocita. ....	96
Figura 63. Evolución de la lepidocrocita encontrada en las muestras de acero microaleado al niobio. ....	99

## RESUMEN

En la presente investigación se evaluó la formación y el comportamiento de la película de óxido formada en dos aceros microaleados al niobio entregados por SIDOR los cuales se sometieron a un ensayo de campo de corrosión atmosférica de acuerdo a la norma ASTM G50-76. Para poder plantear los posibles mecanismos de ruptura de la película de pasivación se recolectaron muestras expuestas en los ensayos de campo con cortos y regulares periodos de exposición, a estas muestras se les realizó microscopía electrónica de barrido (MEB) a bajo voltaje, la cual reveló la morfología de la película de óxido, teniendo ésta, tendencia a una formación irregular. Además se realizó un microanálisis general de la muestra entregada y de óxidos encontrados por espectroscopía de rayos X por dispersión de la energía (EDS) para determinar la composición general de la muestra blanco y de los óxidos. A partir de la referencia dada por los análisis de (EDS) y sabiendo que los átomos de H se excluyen en este análisis, se realizaron posteriormente análisis por difracción de rayos X (DRX) con los cuales se determinaron los compuestos que formaban la película de óxido y se reveló el papel primordial que juegan el cloruro y sulfato en los cambios químicos y morfológicos que ocurren en la formación de la película de pasivación, la cual puede ser inhibida por los mismos. Con los ensayos electroquímicos en medio salino al 3,5% se obtuvieron curvas de Tafel donde se observó el comportamiento de los aceros microaleados al niobio, lo que evidenció la no formación de la película de pasivación de estos metales en medio salino. Observándose por medio del análisis de las curvas de Tafel la picadura por iones cloruro antes de la formación de la misma. También se calcularon y compararon las velocidades de corrosión de los dos aceros microaleados al niobio mostrando concordancia en cuanto a que acero resistió más a la corrosión. Sin embargo, ambos se mantuvieron en los límites de aceptación para la corrosión en aceros. A través de todos los estudios realizados se logró correlacionar los cambios morfológicos de la película de óxido en el tiempo con la evolución de los compuestos presentes en la misma.

Palabras o Frases Claves: Aceros microaleados al niobio, corrosión atmosférica, pasivación.

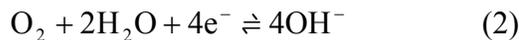
## INTRODUCCIÓN

La corrosión es el deterioro de un material debido a la reacción química o electroquímica con su medio ambiente. En otras palabras, se puede decir que es el reverso de la metalurgia extractiva.

Se propone el concepto moderno de la corrosión apoyado en el modelo de celda y el concepto de potencial de corrosión proporcionado. Estos dos logros significativos han sido combinados en lo que se denomina la teoría electroquímica de la corrosión, en la cual se describe el proceso de corrosión como la combinación de una oxidación o reacción anódica, tal como la disolución del metal. En el caso de corrosión en ambiente salino, la reacción anódica es:



la cual está acompañada de una reducción o reacción catódica.



La corrosión en metales, frecuentemente, se asocia con óxidos y pérdida de brillo, sin embargo, pueden generarse otros daños como son agrietamiento, picaduras, pérdida de ductilidad y fracturas, entre otros.

Virtualmente, todos los metales y aleaciones comerciales son termodinámicamente inestables en el aire y en soluciones acuosas. Sin embargo, esto se puede aprovechar en los medios en que la capa de óxido formada es más o menos protectora, lo cual reduce la acción del medio pasivando parcial o totalmente al material (1).

La pasividad es un fenómeno observado durante la corrosión de ciertos materiales y aleaciones. Se refiere a una pérdida de reactividad química en presencia de condiciones ambientales particulares, que dan como resultado la formación de una capa superficial de protección de productos de reacción que inhiben reacciones posteriores (2, 3).

Existen dos teorías principales concernientes a la naturaleza de la película pasiva:

1. La teoría de la película de óxido, que sustenta que la película pasiva es siempre una capa o barrera de difusión de productos de reacción. Ejemplo: óxido metálico u otros componentes que separan el metal de su medio y que retardan la rapidez de reacción.
2. La teoría de absorción sustenta que los metales pasivos son cubiertos por una película química adsorbida, como por ejemplo, de  $O_2$  o iones pasivantes. Tal capa desplaza las moléculas de  $H_2O$  adsorbidas normalmente, retardando la rapidez de disolución anódica, e involucrando la hidratación de los iones metálicos (4).

El acero al carbono sin protección se corroe con relativa rapidez en atmósferas urbanas, industriales y marinas, la rapidez baja 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 de hierro (II) y (III). En presencia de humedad pueden formarse oxihidróxidos por vía electroquímica.

Al inicio de los años 30, en los Estados Unidos, se utilizó el efecto de pequeñas cantidades de ciertos aleantes en el mejoramiento del comportamiento anticorrosivo del acero y, desde esa época, comenzaron a utilizarse aceros con baja

concentración de aleantes que, además de su buen comportamiento mecánico, ofrecían ventajas anticorrosivas que los hacían aptos para las aplicaciones en líneas de trenes y similares. Cuando este tipo de aceros son expuestos a la atmósfera, desarrollan en su superficie capas de óxidos adherentes y relativamente estables, que les confieren protección ante la agresividad del ambiente.

La corrosión atmosférica de los aceros autoprotectores sucede en el estado inicial de manera similar a la corrosión del acero al carbono. Sin embargo, disminuye considerablemente a medida que aumenta el tiempo de exposición. Las propiedades protectoras del óxido formado sobre los aceros autoprotectores, conocida como pátina, no depende únicamente de la composición química del metal, sino también de las condiciones de los ciclos de humectación y secado, el pH y composición de la lluvia, así como de los contaminantes atmosféricos que influyen en la calidad de la capa de óxido formada. Por ejemplo, algunos estudios de corrosión atmosférica de aceros autoprotectores realizados en atmósferas marinas e industriales de alta agresividad, han revelado una velocidad de corrosión similar a la del acero al carbono, pues, en estas atmósferas, el acero autoprotector es incapaz de desarrollar una película de óxido protectora (5). A temperatura ambiente y en una atmósfera seca, la corrosión metálica puede ser ignorada para efectos prácticos, en cambio, adquiere especial relevancia sobre superficies humedecidas. El mecanismo es electroquímico. El electrolito está constituido bien por una película de humedad extremadamente delgada (unas pocas monocapas) o bien, por una película acuosa (de centenas de micrómetros de espesor), cuando el metal aparece perceptiblemente mojado.

La resistencia a la corrosión depende de muchos factores. Su completo estudio requiere el conocimiento de varios campos de la ciencia. La termodinámica y la electroquímica son algunos de ellos y son de gran importancia para el estudio de la corrosión. La termodinámica indica el sentido es una reacción. En el caso de la

corrosión, la termodinámica puede indicar teóricamente si la corrosión es posible o no (6).

Como se sabe el hierro es uno de los elementos más abundantes de la corteza terrestre, aunque raramente se encuentra en ella en forma del elemento puro sino formando diversos minerales, tales como silicatos u óxidos. Los óxidos de hierro, término de conveniencia en el que solemos englobar óxidos, oxihidróxidos e hidróxidos, proceden en último término de la liberación y oxidación del hierro presente en las rocas magmáticas. Así, en las primeras fases de la historia de la Tierra aparecieron las llamadas “formaciones de hierro en bandas”, resultantes de la oxidación del hierro presentes en el primitivo océano por el oxígeno liberado por cianobacterias (unos lejanos antecesores nuestros). En el momento actual de la historia de la Tierra, los óxidos de hierro aparecen tanto en la litósfera como biósfera, hidrósfera, edafósfera y atmósfera, a veces de manera espectacular, tal como muestran las figuras (1- 6).

Los óxidos tienen elementos cristalográficos comunes, pudiéndose representar por modelos poliédricos constituidos por octaedros y tetraedros formados por un catión central (esencialmente hierro en forma trivalente) y sus aniones vecinos (ligandos). Sus estructuras se desentrañaron a partir del primer tercio del siglo pasado, cuando se empieza a aplicar sistemáticamente la técnica de difracción de rayos X por Bragg y colaboradores. Pero ya eran conocidas en épocas anteriores muchas de las propiedades de varios óxidos, a las que hacen mención los nombres que han recibido a lo largo de su historia.

Se han descrito dieciséis óxidos de hierro, de los que sólo unos siete se presentan en los suelos y otros ambientes superficiales.

La hematita, es el óxido de hierro conocido más antiguo, debiendo su nombre al color rojo cuando se presenta en partículas de pequeño tamaño. Es un valioso pigmento, además de tener gran importancia como mena de hierro. Se encuentra en distintas formas que conocemos con nombres diversos como ocre rojo u oligisto.



Figura 1. Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

La goethita, un óxihidróxido, debe su nombre al conocido poeta, filósofo y naturalista alemán Johann Wolfgang von Goethe (1749–1832), que ocupó un puesto como ministro de minas para el Duque de Weimar. Presenta un color amarillo cuando está en forma pulverulenta y es el pigmento característico de los ocre empleados desde la prehistoria. Debido a la goethita es el color de nuestro tradicional albero de ruedos y paseos.



Figura 2. Goethita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{H}_2\text{O}$  también conocida como  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ).

La lepidocrocita (del griego λέπι, hojuela, and κροκος, yema de huevo) es un vistoso pero poco abundante oxihidróxido cuyo nombre se debe a su forma cristalina y color anaranjado.

La ferrihidrita, u óxido férrico hidratado, es pobremente cristalina y relativamente abundante en ambientes superficiales.



Figura 3. Lepidocrocita ( $\text{Fe}^{3+} \text{O}(\text{OH})$  o  $\gamma\text{-FeOOH}$ ).



Figura 4. Ferrihidrita (Composición exacta indeterminada pero con núcleo dominante de  $\text{FeOOH}$ ).

La magnetita, otro óxido, es conocida desde la antigüedad como piedra imán por su propiedad de atraer piezas de hierro, siendo responsable de las propiedades magnéticas de muchas rocas y algunos suelos.



Figura 5. Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

La maghemita es también un óxido magnético, cuya estructura y propiedades se caracterizaron más tarde que las de los anteriores minerales, en parte por su más escasa presencia en la naturaleza. La maghemita sintética es el material clave de los pigmentos magnéticos utilizados en la actualidad y que forman parte de nuestra vida cotidiana desde la llegada de la era electrónica e informática.



Figura 6. Maghemita ( $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

La baja cristalinidad de otros óxidos ha hecho su identificación difícil. Éste es el caso de la *schwertmannita*, denominada así en honor al edafólogo y mineralogista alemán Udo Schwertmann, y descrita a principios de los años 90 por Bigham y colaboradores. La *schwertmannita* aparece en ciertos ambientes extremos como las aguas ácidas de minería.

Los óxidos de hierro en suelos y otros ambientes superficiales son raramente estáticos dado que las posibilidades de conversión de unas fases en otras son amplias. Las transformaciones ocurren por disolución/reprecipitación, reducción, oxidación, deshidroxilación térmica y agregación seguida de cristalización. El primer producto de la alteración de los minerales primarios con hierro suele ser la ferrihidrita, el óxido de más baja cristalinidad. En ambientes aerobios este mineral evoluciona a goethita por disolución/reprecipitación, a hematita por deshidratación y reorganización o, como se ha sugerido más recientemente, a una fase similar a la maghemita (6).

Bajo ciertas condiciones, la oxidación e hidrólisis del hierro en forma de ión ferroso da lugar a algunos de los otros óxidos mencionados (schwertmannita, lepidocrocita y magnetita) a través o no de fases intermedias. En todo caso, la formación y permanencia de las distintas fases viene dictada teóricamente por las leyes de la termodinámica. Sin embargo, muchas de estas fases son metastables pudiendo permanecer en el sistema durante largo tiempo. Vemos así, que es la cinética de transformación entre fases la que dicta la mineralogía de muchos sistemas.

Estos óxidos presentes en la naturaleza además de moldearse en forma de rocas naturalmente, también se logran componer en forma de herrumbre en la superficie del acero. El producto formado depende de la interacción del metal expuesto con el entorno que lo rodea, influyendo también su composición y el tiempo en el que se expone en un determinado entorno, por tales motivos es necesario conocer la historia del metal en estudio (7, 8, 9).

Los aceros microaleados seleccionados como objeto de estudio en el presente trabajo, también conocidos como aceros HSLA (High Strength Low Alloy), son considerados como aceros de bajo contenido de carbono, pudiendo variar su composición entre 0,05 a 0,2% C, 0,6 a 1,6% Mn y los elementos formadores de carburo en contenido cercano al 0,1% de Nb, V o Ti, aunque algunos otros elementos tales como Cu, Ni, Cr, y Mo pueden, también, estar presentes en pequeñas cantidades alrededor de 0,1%. Elementos, tales como Al, B, O, y N, también, presentan un efecto importante sobre el comportamiento de los aceros microaleados (10).

En los primeros aceros microaleados, pequeñas adiciones de vanadio y niobio permitieron obtener un incremento notable de la resistencia y del límite elástico de las ferroaleaciones con baja cantidad de carbono, lográndose alcanzar un compromiso aceptable entre las propiedades de soldabilidad y resistencia.

En Venezuela, en la década de los 80 es cuando se da inicio a la fabricación de aceros microaleados, siendo para ese entonces CVG-SIDOR la precursora de esta nueva tecnología. En 1995, SIDETUR dio inicio a la fabricación de aceros microaleados a nivel nacional, dedicándose a la fabricación de cabillas sismo-resistentes con vanadio o niobio, las cuales son exportadas a Colombia, México y Estados Unidos (10).

A los aceros microaliados al niobio, producidos en Venezuela, no se les ha hecho estudios para la determinación de la ruptura de película de pasivación en un medio atmosférico rural-marino. Un estudio de esta naturaleza permitiría evaluar posibles mecanismos donde se pueda tener en cuenta el ión o los iones causantes de la ruptura de la capa protectora que permite que el acero se pasive, y quede protegido al ataque del medio ambiente. Conociendo estos posibles mecanismos se podría estimar que tan susceptible o adecuado es el material para realizar una estructura, o edificación en el medio atmosférico planteado.

En condiciones normales, el acero microaleado es hasta tres veces más resistente a la corrosión que la mayoría de los aceros normales, esto debido a su falta de perlita, la cual evita la precipitación de  $\text{FeCO}_3$ .

La atmósfera marina es muy agresiva para los aceros por el alto contenido de iones cloruro sumado a la presencia de oxígeno en este medio, por tales motivos es imprescindible el estudio del comportamiento de los aceros HSLA en tales condiciones aunque este acero posee aleantes en pequeñas cantidades que le dan al acero microaleado cierta resistencia a la corrosión. Comúnmente la corrosión electroquímica ocurre en la superficie de estos aceros expuestos a la atmósfera marina. Generalizando, los problemas causados por la corrosión, de acuerdo a recientes estudios los costos anuales de la corrosión, representan aproximadamente entre un 2 y 4 % del PIB de un país cada año, por lo cual la corrosión ha llegado a ser

un problema de significancia mundial. Debido al ataque destructivo de los materiales por el medio ambiente que los rodea, cada día se presentan por esta forma de degradación: paradas de planta, pérdidas o contaminación de productos, pérdida de eficiencia, mantenimientos y sobrediseños costosos. También podemos considerar la seguridad, que se ve afectada por el riesgo y la inhibición de los procesos tecnológicos.

Este fenómeno tan perjudicial en todas las esferas de la vida socio-económica de un país, adquiere, por su magnitud y repercusión, importancia decisiva en los procesos productivos industriales que operan con fluidos y en condiciones de alta agresividad. Esto ha provocado que el problema de la corrosión sea enfrentado mediante grupos multidisciplinarios, su efectivo control, comienza en primera instancia por reconocer y entender los mecanismos de corrosión, así como el conocimiento de las bases teóricas que lo sustentan, entre otros.

El ambiente marino es uno de los ambientes naturales más corrosivos del planeta combinando diferentes factores que afectan la rapidez de corrosión, como la presencia de agua, humedad, sales disueltas en el agua de mar, y en la atmósfera más oxígeno presente, configuran un ambiente de elevada agresividad.

Existen estructuras que se encuentran expuestas a este ambiente, como embarcaciones (petroleras, de carga, transporte y militares) y plataformas costa afuera, entre otras. La inversión que se realiza en estas estructuras es gigantesca, por lo cual se requiere que sean resistentes y duraderas, prestando así, su servicio por un largo periodo, y con un mínimo tiempo de parada para su mantenimiento.



(a)



(b)

Figura 7. Algunos daños ocasionados en atmósfera marina (a) Embarcación marítima, (b) Propela de la embarcación.

Anualmente, los costos debidos a la corrosión y a la protección contra ésta son elevados en escala mundial y, se tiene que sólo la corrosión metálica ocasiona grandes pérdidas, ya sean directas o indirectas. La necesidad del estudio de los aceros microaleados es de gran importancia, debido a su uso estructural tanto en la construcción en zonas con ambiente marino como en la industria automotriz. Los automóviles en zonas atmosféricas marinas están expuestos a un ataque muy agresivo debido a las sales disueltas en el ambiente, el polvo de estas zonas costeras es más perjudicial a la integridad de la estructura, al acumularse este polvo en la estructura y someterse a ciclos de lavado, secado y calentamiento, las sales contenidas tienden a reaccionar, atacando la superficie de los metales hasta dañar su estructura, provocando así posibles fallas que podrían resultar, en el caso automotriz, en graves pérdidas estructurales y posiblemente humanas. No se puede olvidar mencionar el impacto que los daños por corrosión tendrían en una plataforma marina de exploración y producción. La experiencia nos dice que el daño al medio ambiente sería muy grave y estos aceros son de mucha utilidad en la construcción de las plataformas por sus atributos estructurales (11). Para evaluar los daños causados por la corrosión atmosférica marina se puede utilizar la norma ASTM G50-76 la cual indica las dimensiones de las muestras, ubicación de la zona de análisis, método en

general para un estudio representativo del impacto del medio seleccionado en la muestra estudiada.

Para la evaluación de los daños causados por corrosión, se construyeron bastidores o marcos de prueba para los ensayos de corrosión en medio marino, siguiendo los lineamientos de la norma ASTM G50-76. Utilizando marcos de aluminio de 2x1 m (para la zona atmosférica y de salpicado), los cuales poseen la capacidad para 75 probetas de 100 x 150mm, evitándose el contacto eléctrico entre probetas mediante aisladores, elaborados con una mezcla de resina de poliéster. El modelo, constó de tres partes como se muestra en la figura 8 a, dos piezas que estuvieron en contacto con la muestra y un tornillo de acero inoxidable resistente a la corrosión, con tuerca y arandelas que ejercía presión para mantener la probeta fija sin entrar en contacto con la misma.

Para la fabricación de los 450 sujetadores se siguieron los siguientes pasos:

1. Se hizo un tubo de resina de poliéster y posteriormente se procedió a dar la forma requerida al molde con un torno.
2. El molde consta de dos piezas, por lo tanto fueron dos moldes y se tuvo que repetir el procedimiento anterior pero con la otra parte del molde.
3. Preparación de la resina de poliéster:
4. Por cada litro de resina poliéster se agregan 350g de flexibilizante (talco de resina).
5. Se agregó posteriormente 10 ml de catalizador (peróxido orgánico) y seguidamente 0,5 g de pigmento azul y se agita durante 2 min suavemente.
6. La mezcla se agrega a los moldes realizados previamente engrasados con cera desmoldante y se deja reposar por 2 horas para desmontarlo.

Estos sujetadores son indispensables en el trabajo de campo, ya que éste en contacto con la probeta no reacciona, la pieza plástica terminada es fuerte, puede

soportar el peso de la muestra y la presión ejercida por el tornillo para sujetar la probeta. Además de las ventajas que ofrece al evitar pérdida de las muestras expuestas por el choque de las corrientes marinas en la zona de inmersión.

El bastidor para la zona de inmersión es un diseño particular, pero siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G50-76.

Los ensayos de campo son muy importantes en el estudio de la corrosión. Estos ensayos permiten un estudio más completo y real del proceso corrosivo.

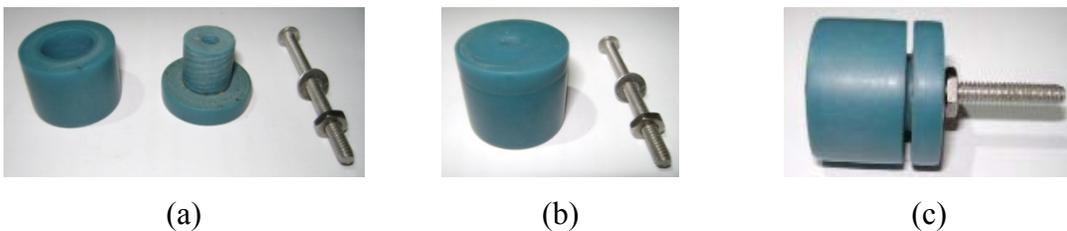


Figura 8. Sujetadores para los bastidores (a) Piezas que forman el sujetador, (b) Armado del sujetador y (c) Graduación para fijar las probetas de acero microaleado a los bastidores.

Como ejemplo, se puede plantear que estamos interesados en prever la corrosión de un acero que se va a emplear para la construcción del casco de un barco o una plataforma marina. Aquí, dada la naturaleza del medio es muy difícil, por no decir imposible, poder fijar en el laboratorio las condiciones ambientales en las que se va a encontrar el barco o plataforma. Pensemos en la misma naturaleza del agua de mar, mezclas de sales, su diferente composición en cuanto a los mares que puedan surcar el barco o en donde pueda estar instalada la plataforma marina, diferencia de temperaturas y un muy largo tiempo de navegación o exposición, entre otros factores.

En estos casos, los ensayos de laboratorio son tremendamente complicados y difíciles, no siendo casi nunca posible fijar las condiciones experimentales en el

laboratorio, siquiera de una manera aproximada a la realidad. Son tan numerosos y complejos los factores de la corrosión que intervienen en los medios naturales que es prácticamente imposible reproducirlos en el laboratorio.

De una manera muy general y en función del objetivo perseguido (selección de materiales, estudios de la resistencia a la corrosión o bien del mecanismo de la corrosión, entre otros) los ensayos de corrosión se pueden englobar en dos grandes categorías:

1. Ensayos acelerados realizados en el laboratorio.
2. Ensayos de larga duración efectuados en los medios naturales.

Ambas categorías son empleadas en este trabajo, los ensayos de laboratorio para observar el comportamiento de los aceros microaleados al niobio, y los ensayos de larga duración o de campo, como base para estudio los posibles mecanismos de ruptura de la película de pasivación.

El método utilizado tradicionalmente en los ensayos de campo, y que se ha usado hasta la fecha, es el de medida de la pérdida de peso. Como su nombre indica, este método consiste en determinar la pérdida de peso que ha experimentado un determinado metal o aleación en contacto con un medio corrosivo.

Los ensayos de campo, en la presente investigación, le dan una gran relevancia al estudio de los posibles mecanismos de ruptura de la película de pasivación de dos aceros microaleados al niobio, debido a que es un estudio realizado en condiciones reales donde ocurre el complicado proceso de corrosión atmosférica. Por el alcance del estudio propuesto, se tomó en cuenta el inicio del proceso de corrosión en los aceros microaleados al niobio expuestos en una atmósfera rural-marina (12).

Las técnicas de análisis electroquímicas, nos permiten determinar la velocidad de corrosión de un metal al exponerlo a diferentes medios ambientes. La naturaleza de los productos de corrosión juega un papel muy importante en el proceso de corrosión atmosférica. Según estudios realizados, las capas de productos de corrosión sobre probetas de hierro presentan un aspecto de masa esponjosa en ausencia de contaminantes, con adiciones de  $\text{SO}_2$  ó  $\text{SO}_2$  y cloruros, mientras que los cloruros dan lugar a torres huecas, perpendiculares a la superficie, rodeadas de áreas catódicas sin corroer. Se ha determinado que los cloruros provocan una falta de homogeneidad en la capa de productos de corrosión (13).

En la literatura se reporta que la textura, la morfología de la superficie, la composición del material o aleación, así como la presencia de diferentes fases influyen fuertemente en la resistencia a la corrosión (14).

Los aceros microaleados al niobio son actualmente algunos de los aceros más importantes producidos en Venezuela. La estabilidad de la película de pasivación y los mecanismos que se plantearán con este estudio, permitirán determinar los posibles agentes que inician la ruptura de la capa protectora, cómo y en cuánto tiempo transcurre el proceso. Esta información servirá como base de datos y ayudará a los procedimientos para mejorar la resistencia a la corrosión de los aceros estudiados.

Para evaluar posibles mecanismos de ruptura de la película de pasivación de dos tipos de aceros microaleados al niobio expuestos en una atmósfera rural-marina, se diseñó y construyó una estación para ensayos de corrosión marina de acuerdo con la norma ASTM G50-76. Se colocaron probetas de los aceros microaleados al niobio en diferentes zonas (atmosférica, salpicado, inmersión total), a diferentes tiempos de exposición para determinar los daños y cambios en la morfología superficial de los aceros microaleados al niobio por microscopía electrónica de barrido (MEB), a bajo

voltaje y alta resolución y utilizando espectroscopia de rayos X por dispersión en la energía (E.D.S), se realizó un análisis previo de las diferentes morfologías de óxidos, luego un análisis posterior con difracción de rayos x (DRX) para determinar los posibles mecanismos de la ruptura de la película de pasivación de los aceros microaleados al niobio y correlacionar los cambios de la película con los cambios estructurales, y mediante ensayos potencioestáticos estimar el comportamiento de los aceros microaleados al niobio. La información obtenida por los ensayos de campo sirvió para relacionar los cambios morfológicos, a nivel macro en cada zona de exposición con los cambios morfológicos observados en (MEB) y poder llevar una mejor relación y registro en el tiempo, además de permitir obtener resultados reales del proceso de corrosión donde se determinan los posibles mecanismos de ruptura de la película de pasivación.

Los ensayos de campo utilizados constituyen una fuente de información valiosa acerca del proceso de corrosión atmosférica llevado a cabo bajo las condiciones del lugar de exposición. Tomando en cuenta las recomendaciones de la norma, dando en tal sentido, una inclinación de 30° para los bastidores instalados en la zona de salpicado (ubicada donde ocurre el rompimiento de la ola) y atmosférica (ubicada a 5 m de la línea de marea alta) y una separación entre muestra uniforme definida en la norma ASTM G50-76 para asegurar una aireación uniforme.

# METODOLOGÍA

## 1. INSTALACIÓN DE LOS BASTIDORES EN LAS DIFERENTES ZONAS DE EXPOSICIÓN

Los bastidores se instalaron en las instalaciones de la Estación Hidrobiológica de Turpialito, del Instituto Oceanográfico de Venezuela (IOV), ubicado en la localidad del Golfo de Cariaco, estado Sucre, de acuerdo con la norma ASTM G50-76 que especifica tres zonas de estudio.

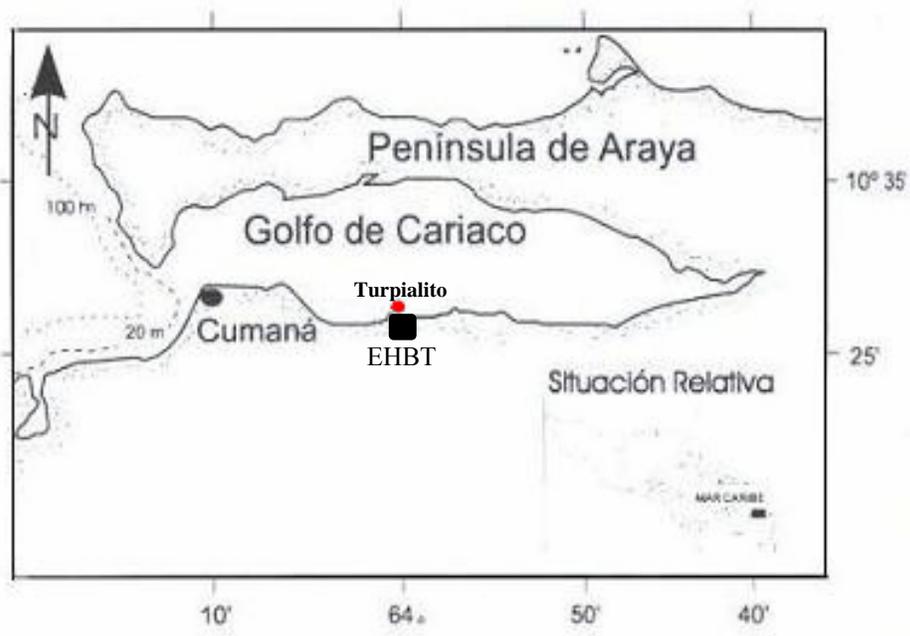


Figura 9. Ubicación geográfica de la instalación de los bastidores para los ensayos de corrosión atmosférica.

### 1.1. Zona atmosférica

Esta zona se encuentra a unos 5 m de la línea de marea alta, por lo cual no está sometida a las olas ni al salpicado, al menos fuera de tempestades. Es una región no homogénea debido a la humedad y el contenido de iones cloruro los cuales

disminuyen a medida que se aleja del mar. El bastidor, para esta zona, se instaló con un ángulo de exposición de  $30^\circ$  respecto a la horizontal. Se ubicó de cara al mar y a los vientos con una altura tal que las probetas más bajas estén a 0,76 m del suelo, como se recomienda en la norma ASTM G50-76. El bastidor se ilustra en la figura 10.



Figura 10. Instalación del bastidor para la zona atmosférica según la norma ASTM G50-76.

### 1.2. Zona de salpicado

Es una zona húmeda por el rociado intermitente del agua de mar, debido a las olas y su salpicado. Ésta es un medio ambiente alternativamente expuesto al agua de mar y el aire, por lo que contiene una alta cantidad de oxígeno disuelto en agua. El bastidor se colocó a una altura de 0,3 m aproximadamente y con un ángulo de  $30^\circ$  de cara al oleaje, justo donde ocurre el rompimiento de la ola, como establece la norma (Figura 11).



Figura 11. Instalación del bastidor para la zona de salpicado según la norma ASTM G50-76.

### 1.3. Zona de inmersión

Es aquella que está continuamente en contacto con el agua de mar. Se extiende desde el límite inferior de la zona de transición agua de mar-aire al límite superior de la zona de transición sedimento-agua de mar. Al igual que la zona atmosférica, esta región tampoco es homogénea porque las propiedades fisicoquímicas del agua de mar varían en función con la profundidad. El bastidor para esta zona de inmersión, se colocó fijado en el fondo a una profundidad de 3 m aproximadamente de la superficie, para evitar el excesivo movimiento. En la figura 12 se muestra este bastidor.



Figura 12. Bastidor para zona de inmersión según la norma ASTM G50-76.

Estas zonas, que se tomaron en consideración, son variantes que dependen de las condiciones del mar. Según la importancia de las mareas, las olas y el viento. Por estas razones no se puede hablar de una delimitación exacta de las condiciones de la atmósfera marina, ya que tal especificidad estaba fuera del alcance del presente estudio.

#### 1.4. Preparación de las probetas para los ensayos de corrosión atmosférica (Norma ASTM G50-76)

Las muestras entregadas por la empresa SIDOR se cortaron según la norma en dimensiones de 0,1 x 0,15 m. Se lavaron con un limpiador de superficies comercial, y se realizó un desbaste metalográfico con cintas abrasivas de SiC de 180 - 800  $\mu\text{m}$  para eliminar irregularidades superficiales provenientes de fábrica. Posteriormente, se envolvieron en envoplast y se reservaron en un lugar seco hasta el momento de la exposición, que se realizó lo más pronto posible y cuidando de no tocar la muestra en la superficie de exposición para el estudio. Al momento de instalar, se retiró el papel envolvente, se revisaron e instalaron en los bastidores.

## **2. MUESTREO**

El muestreo se realizó por seis semanas, en las cuales se retiraron dos muestras por bastidor semanalmente, haciendo un total de 36 muestras, de las cuales se encuentran 18 muestras de AMNb 1 y 18 del AMNb 2.

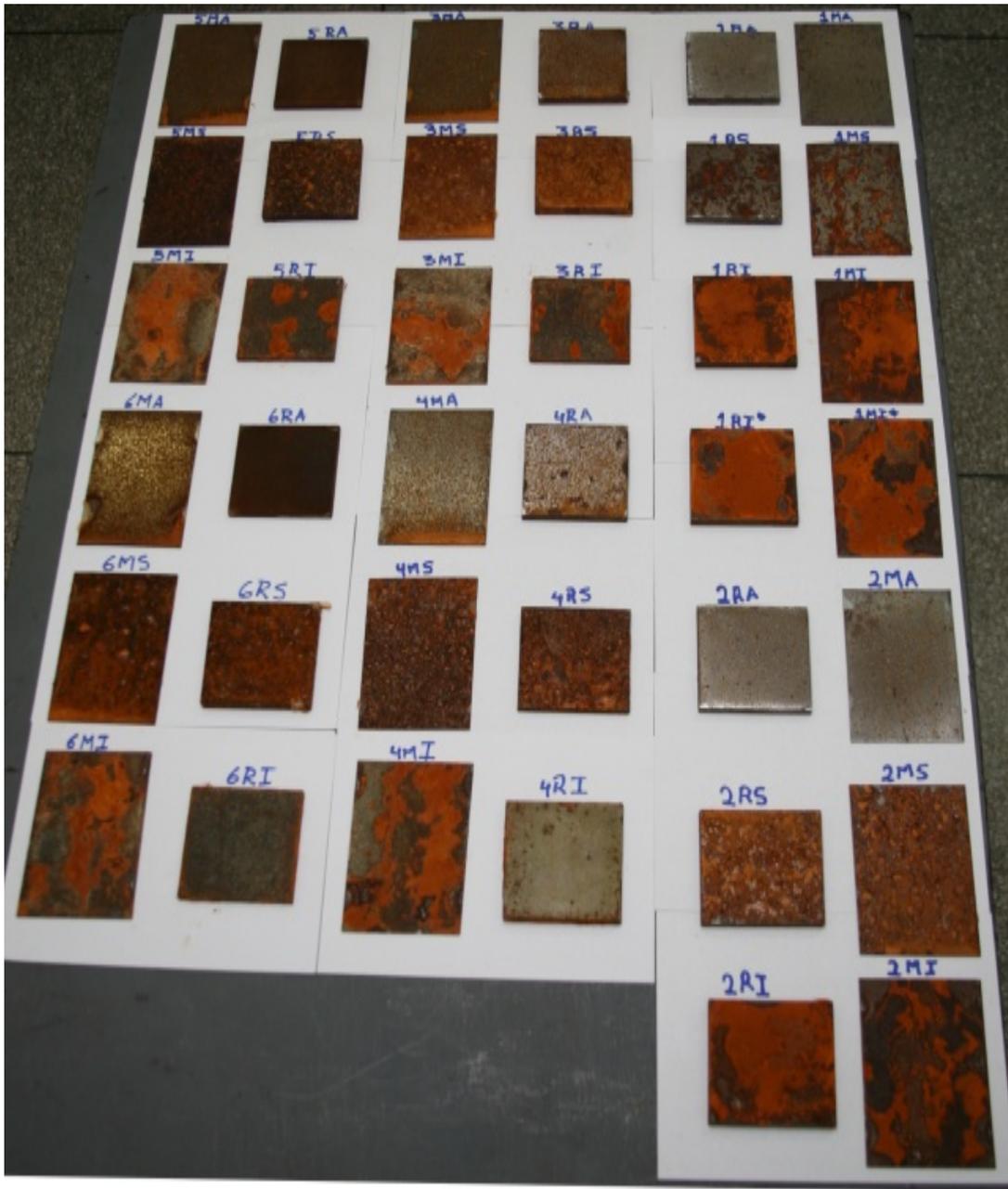


Figura 13. Muestras recolectadas en el periodo de muestreo correspondiente a 6 semanas (14/08/2009 al 18/09/2009), expuestas a una atmósfera rural-marina según la norma ASTM G50-76.

### 2.1. Preparación de las muestras de acero para microscopía electrónica de barrido (MEB) y análisis por espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS)

1. Se cortaron muestras de aproximadamente 1,5 cm<sup>2</sup>.
2. Posteriormente se colocaron cada una en un porta muestras para MEB con cinta conductora y pintura de carbón.
3. Se evaporó cromo a las muestras montadas en los tacos para MEB en un evaporador de alto vacío Marca HITACHI HUS-5GB, asegurando un recubrimiento total de las muestras, debido a que el óxido de la película no es conductor.
4. La muestra sin exposición al medio atmosférico marino (blanco) se devastó con cintas abrasivas de SiC de 240 hasta 600, se colocó en el porta muestras para MEB con cinta conductora y pintura de carbón.
5. Las muestras recubiertas con cromo y el blanco se llevaron al MEB (HITACHI S-800 FE) para analizar la superficie de las mismas a voltaje de 8 - 10 kV y realizar E.D.S con un equipo Thermo Scientific, Norvan 4409-IUES-SN.

### **3. ANÁLISIS POR MEB/EDS**

El método de MEB se usó a bajo voltaje para evaluar la morfología topográfica de la superficie de los metales en estudio, antes y después de someter las probetas a las diferentes zonas de corrosión marina, según la norma ASTM G50-76.

Estos análisis se llevaron a cabo utilizando un microscopio electrónico de barrido marca HITACHI S-800 FE, operando en modo de emisión de electrones secundarios, el cual tiene acoplado un detector por espectroscopía de rayos X por dispersión en la energía (EDS) marca Thermo Scientific, MODELO NORVAN 4409F-1UES-SN, que permite la determinación de la composición química elemental, tanto general como puntual.

Con la ayuda del microscopio electrónico de barrido se crea una imagen ampliada de la superficie de un material. No es necesario cortar la muestra en capas para observarla con un MEB, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. El MEB explora la superficie de la imagen punto por punto (15).

Las imágenes se obtienen mediante un sistema óptico electrónico, ver figura 14 (a), el sistema óptico está constituido por las siguientes partes:

- Una columna óptico-electrónica generadora de un haz de electrones
- Un sistema de doble deflexión del haz electrónico
- Un sistema de detección de señales originadas en la superficie de la muestra
- Un sistema electrónico de ampliaciones de señales
- Un sistema de visualización final de imágenes

El microscopio electrónico de barrido (MEB), permite obtener imágenes de un material a partir de la visualización de las distintas señales que se generan al incidir el haz de electrones sobre la superficie de la muestra, tal como se puede ver en la figura 14 (b). Cada una de estas señales puede ser detectada separadamente y analizada (16).

La señal de electrones secundarios se pueden producir a una profundidad de 50 a 500 Ångstrom. La emisión secundaria se utiliza en la construcción de la imagen en el MEB, el cual a diferencia del MET, posee un haz móvil de electrones que “barre” o recorre el espécimen en áreas seleccionadas. La emisión secundaria surge cuando el haz primario tiene energía de varios de cientos de electrón voltios. Si bien

en un principio la corriente secundaria es proporcional a esa energía, llega un momento que nuevos incrementos energéticos del haz primario que saturan la superficie emisora, estabilizándose la salida de electrones, e incluso disminuyendo si la energía aumenta excesivamente.

Cada material presenta un coeficiente de emisión secundaria ( $\delta$ ) que es característico, y que se define como la relación entre los electrones emitidos por la superficie respecto a los primarios que la impactan.

Los electrones secundarios que se desprenden de cada punto, se detectan mediante un cristal de centello, cuya superficie se mantiene a un potencial positivo de 10 a 12 kV. Este cristal está unido al extremo de un bastón de Lucita, que tiene el otro extremo descansando contra la ventana del tubo fotomultiplicador. Así, los electrones secundarios colectados alcanzan un centellador, donde se origina una señal luminosa que, amplificada por un fotomultiplicador, se convierte en una cascada de fotones. Estos fotones inciden en el fotocátodo, que es parte del fotomultiplicador, y se genera finalmente una señal eléctrica amplificada, capaz de modular el haz de un tubo de rayos catódicos, obteniéndose de esta forma un punto correspondiente de la imagen.

El alto voltaje que se aplica a la rejilla del detector hace que los electrones secundarios, de baja energía, recorran una trayectoria curva al dejar la superficie de la muestra. Esto permite obtener señales aún de regiones muy inclinadas con respecto al detector, además de acelerarlas en dirección a él. Esto no sucede en el caso de electrones retrodifundidos, que viajan en línea recta produciendo imágenes de contraste muy marcado con efectos de luz y sombra bien definidos.

La variación de intensidad de las señales generadas por la muestra se convierte en señales eléctricas, lo que permite obtener imágenes de alta resolución en un microscopio de barrido.

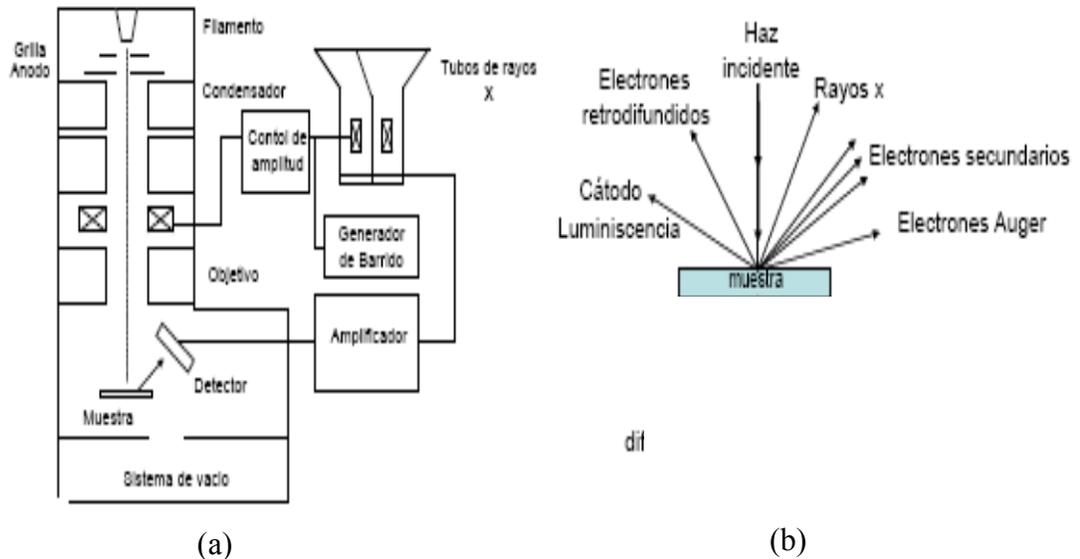


Figura 14. Microscopía electrónica de barrido (a) Esquema de funcionamiento (b) Señales que se originan en la superficie de una muestra como resultado de la interacción con el haz de electrones.

La técnica de espectroscopía de rayos x por dispersión de energía (EDS) se caracteriza por identificar la composición elemental de un material, observado en el microscopio electrónico de barrido (MEB), de todos los elementos con un número atómico mayor que el boro, a partir de los fotones de rayos x emitidos, como resultado de la interacción del haz de electrones primarios con la muestra. La mayoría de los elementos pueden ser detectados en concentraciones del orden de 0,1% en peso. En el detector del sistema de microanálisis (Figura 15) un fotón de rayos X se convierte en un pulso de carga dentro del detector-semiconductor, este pulso es transformado en voltaje con una amplitud igual a la energía del rayo X entrante. Este voltaje es llevado a un analizador multicanal, que clasifica y cuenta los pulsos de rayos X individuales y lo muestra como un espectro continuo de todos los elementos

presentes. El microanálisis de rayos X es una modalidad de análisis que utiliza la Sonda Electrónica Microanalizadora (EDS), para identificar, cualificar y cuantificar la composición química elemental de materiales sólidos, incluidas las partículas microscópicas, mediante imágenes adquiridas en el microscopio electrónico de barrido (15, 17).

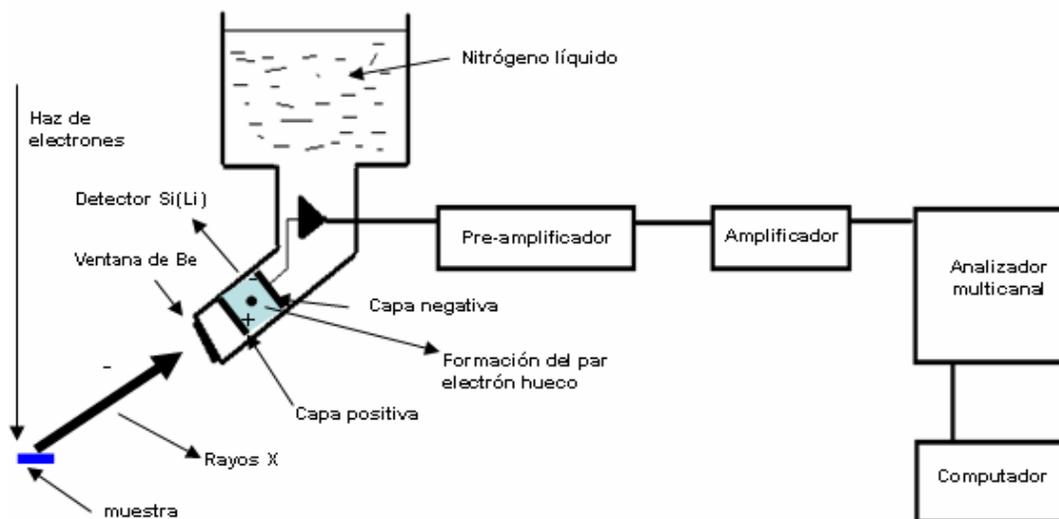


Figura 15. Diagrama esquemático del sistema de Espectrometría de rayos X por Energía Dispersiva (EDS).

#### 4. ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

Este análisis se utilizó con el fin de identificar las fases de los óxidos presentes y posibles compuestos formados en la superficie, al transcurrir el tiempo de exposición en la atmósfera rural-marina según las normas ASTM G50-76, y así poder plantear posibles mecanismos de ruptura de la película de pasivación de los aceros microaleados al niobio en esta atmósfera. Para hacer estos análisis se extrajo la capa de óxido de la superficie de las muestras después de su exposición a la atmósfera, tomando el área más representativa y posteriormente se llevó a un mortero donde se trituró el óxido, de modo que fuera lo más fino posible. Como se muestra en la figura 16.

Para los análisis se usó un difractómetro X'Pert PRO de la empresa neerlandesa PANanalytical con un software comercial de la firma PANalytical para la identificación de la intensidad, voltaje, paso y rango  $2\theta$  de los compuestos.



Figura 16. Muestras extraídas de la superficie de las probetas de aceros microaleados al niobio para el análisis por difracción de rayos-X.

La difracción de rayos X (DRX) es una de las técnicas de caracterización más potentes y más comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales. Sus características principales son consecuencia de ser una “sonda” electromagnética de la materia con una longitud de onda ( $X \approx 1.5 \text{ \AA}$ ) de magnitud muy parecida al espaciado interplanar de los sólidos (típicamente del orden de unos pocos  $\text{\AA}$ ). Por ser los fotones partículas de masas en reposo, nulas y libres de carga, interactúan con la materia de una forma “suave”, lo que produce que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva. Otra ventaja importante es que no requiere ningún proceso específico de preparación de muestras para ser analizadas (18).

En el área de la ingeniería de superficies, la técnica de difracción de Rayos X es utilizada para determinar las fases presentes, proporción relativa de las mismas, orientación cristalina (textura cristalina), tamaño de grano y microdeformaciones.

Esta técnica se basa en la ley de Bragg, la cual plantea que los rayos x incidentes sobre una muestra cristalina producirán difracción de éstos cuando se cumple la siguiente relación:

$$n\lambda = 2d\text{sen}\theta \quad (3)$$

donde,  $\lambda$  es la longitud de onda de los Rayos X,  $\theta$  es el ángulo de difracción (medida con respecto a los planos de difracción),  $d$  es la separación entre planos y  $n$  es el orden de reflexión, ver figura 17.

Los Rayos X difractados se analizan según las siguientes características:

1. Su posición angular respecto al haz incidente (identificación de fases y tensiones).
2. La intensidad, la cual depende del plano difractante para una estructura cristalina dada, y la fracción de volumen de los granos en condición de difractar (puede indicar la orientación preferencial).
3. La forma que relaciona la distribución de la intensidad alrededor del ángulo de difracción (16, 18, 19, 20).

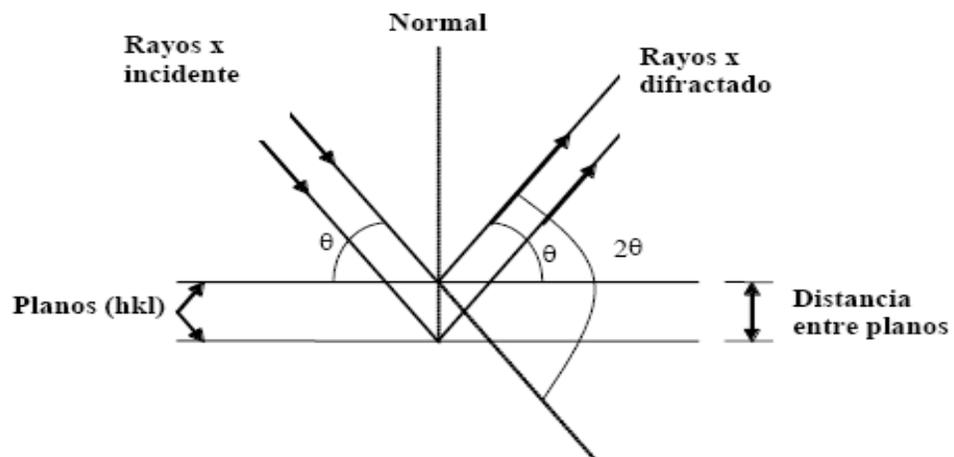


Figura 17. Representación esquemática de la difracción de Rayos X.

La mayor aplicación de la ley de Bragg se encuentra en la interpretación de diagramas de difracción de rayos X de materiales completamente pulverizados

(diagramas de polvo). A partir del método del polvo se determinan los parámetros de la red, y en algunos casos, las estructuras cristalinas a partir de las intensidades de difracción (21).

En los últimos años, la utilidad del método de polvo ha crecido considerablemente y su campo se ha extendido con la introducción del difractor de rayos X. Este poderoso instrumento, utiliza radiación monocromática y una muestra finamente pulverizada, similares al método del polvo fotográfico, pero registra la información correspondiente a las “reflexiones” presentes mediante una traza de tinta sobre papel o mediante un recuento electrónico (cuentas de rayos X), que pueden almacenarse en un ordenador.

El método del polvo encuentra su aplicación principal en la mineralogía, como una técnica de identificación. Se puede utilizar, en este caso, sin conocimiento de la estructura o simetría del cristal. Cada sustancia cristalina da lugar a su propio diagrama de polvo, que al depender de la sustancia interna, es característico de la sustancia dada. Se dice a menudo que el diagrama de polvo constituye la “huella dactilar” del mineral, porque difiere de cualquier otro material. De esta manera, si se sospecha que un material desconocido es el mismo que otro conocido, se obtiene un diagrama de cada sustancia. Si las fotografías se corresponden línea a línea, los dos materiales son idénticos.

Muchas organizaciones mantienen ficheros de fotografías estándar de materiales conocidos, y por comparación identifican los materiales si se tiene alguna indicación de su naturaleza probable. Sin embargo, con frecuencia se está completamente perdido en cuanto a la identidad del mineral y una comparación sistemática con las miles de fotografías del fichero sería muy larga. Cuando esto sucede, el investigador se dirige a las tarjetas o serie de microfichas de datos de difracción de rayos X preparadas por el *Committee on Powder Diffraction Standards*

(*JCPDS*). En estas tarjetas se registran los espaciados interplanares de miles de sustancias cristalinas. Para poder usar estas fichas, el investigador debe calcular los espaciados interplanares de las líneas más intensas en el diagrama de polvo de su sustancia problema y estimar la intensidad relativa de las líneas, en una escala en que la más fuerte se considera 100. Se busca entonces una serie idéntica en las fichas *JCPDS*, que han sido previamente clasificadas en orden decreciente, a partir de  $d$  (distancia interplanar) de líneas más intensas. Esta clasificación se realiza debido a que muchas sustancias tienen líneas intensas con la misma  $d$ , y muchos factores pueden alterar la intensidad relativa de las líneas en el difractograma en polvo. Todas estas sustancias llevan referencias de la segunda y tercera líneas más intensas. Cuando el “sospechoso” ha sido seleccionado del fichero, la comparación con líneas débiles, que también se hallan en las fichas *JCPDS*, permite identificar rápidamente la sustancia en la mayor parte de los casos. De esta forma, una sustancia desconocida puede ser identificada rápidamente por medio de un análisis aplicado a un pequeño volumen de muestra.

El valor del método del polvo, en esta investigación, reside en que es posible determinar mediante éste la variación de composición química de una muestra conocida, lo que implica la sustitución de iones, generalmente de tamaño algo diferente, en posiciones concretas de la red. Como resultado de esta sustitución, las dimensiones de la celda y los espaciados reticulares cambian ligeramente. Obviamente las posiciones de las líneas en la fotografía de polvo correspondientes a estos espaciados cambian también. Midiendo estos pequeños cambios de posición de las líneas en un diagrama de polvo de sustancias de estructura conocida, se puede detectar con exactitud cambios en la composición química de la capa de óxido y así llevar un seguimiento más profundo de la evolución de estos hasta formar la película de pasivación (22).

En comparación con otros métodos de análisis, la difracción de polvo permite un análisis rápido no destructivo de componentes, en múltiples mezclas, sin necesidad de una preparación complicada de la muestra. Esto le da a los laboratorios de todo el mundo la posibilidad de analizar rápidamente materiales desconocidos y llevar a cabo la caracterización de materiales en campos como la metalurgia, la mineralogía, la ciencia forense, la arqueología, la física de materia condensada, y las ciencias biológicas y farmacéuticas. En la investigación realizada fue de mucha utilidad la capacidad de análisis rápido de la cantidad de muestras en estudio. La identificación se realiza por comparación del patrón de difracción de un estándar conocido o por una base de datos tales como el Centro Internacional de Difracción de datos difracción de polvo de archivos (PDF) o la base de datos estructurales de Cambridge (CDS). Los avances en hardware y software, en particular mejorar la óptica y detectores rápidos, han mejorado enormemente la capacidad analítica de la técnica, especialmente en relación con la velocidad del análisis. Todos estos datos almacenados están fundamentados en la ley de Bragg (ver ecuación 3) que plantea que cuando un haz de rayos x choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo  $\theta$ , una parte del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La parte no dispersada del haz penetra la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (ver figura 17). El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del material es la difracción del haz.

En este trabajo se utilizará un difractómetro X'Pert PRO de la empresa neerlandesa PANanalytical, controlado por un ordenador. El sistema consiste en un goniómetro, ordenador PC para la recopilación de datos y evaluación con base de datos PDF-4 en un cd rom que contiene aproximadamente 260.000 modelos experimentales y calculados en polvo. El monocromador de grafito curva, aberturas fijas y la lucha contra cintilación están disponibles para mejorar la calidad de los

patrones de medida en polvo. Puntuación software comercial de la firma PANalytical está disponible para la evaluación de datos, búsqueda de concordancia y la instalación perfil. El análisis cualitativo y cuantitativo de fase, el análisis Rietveld, la medición de parámetros de red, la medición de capa fina, y la determinación del tamaño cristalino.

## 5. ENSAYOS POTENCIOSTÁTICOS

Cuando se hace actuar a un metal como electrodo de trabajo en una celda electroquímica, el potencial del mismo cambia con el tiempo en función del propio sistema metal - electrolito y de la polarización que se aplica mediante una fuente de potencial - corriente eléctrica externa.

Las gráficas que se obtienen en el experimento se pueden relacionar con el cambio de potencial y la densidad de corriente, denominándose curvas de polarización. Estas curvas resultan ser una importante herramienta en corrosión, debido a que se puede obtener información valiosa acerca de los procesos que ocurren, y además se puede obtener la velocidad de corrosión.

Una forma de determinar la velocidad de corrosión de un material es a partir de la obtención de curvas potenciodinámicas y son las que encuentran mayor aplicación en los estudios del comportamiento de metales. El aparato, empleado para la determinación de tales curvas, se llama potencióstato y con la aplicación de un potencial constante se determina la forma en la que varía la corriente para obtener la relación  $E - \log i$ , donde  $E$  es el potencial (mV) y la variable  $i$  representa la densidad de corriente ( $A/cm^2$ ).

En la curva de polarización completa para un material activo - pasivo (figura 18)

se detallan las siguientes zonas:

- A. Potencial de corrosión.
- B. Zona activa, en esta zona a medida que incrementa el sobrepotencial, aumenta la velocidad de corrosión por tanto existe un comportamiento activo.
- C. Potencial de pasivación.
- D. Corriente crítica, que es la zona donde inicia el proceso de pasivación.
- E. Zona activa-pasiva.
- F. Zona pasiva, en esta etapa se mantiene la misma rapidez de corrosión a pesar de un aumento en el sobrepotencial, la formación de capas pasivas de productos de corrosión protectores impide que el material se siga consumiendo.
- G. Corriente de pasivación.
- H. Evolución de hidrógeno.

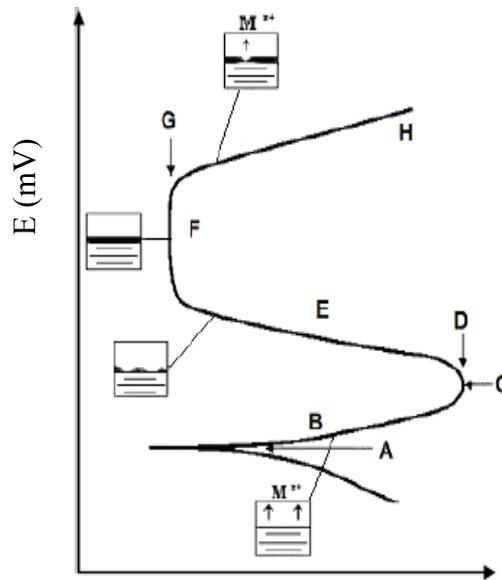


Figura 18. Curva de polarización completa para un material activo - pasivo.

El rango de pasividad de un material que presenta un comportamiento activo-pasivo (en un determinado medio), se puede determinar mediante una curva de polarización anódica, como el rango de potenciales para los cuales el material presenta una densidad de corriente inferior a la correspondiente al estado activo. En la figura 18, se presenta una curva de polarización que muestra estas zonas.

Cuando el material se pasiva al potencial de corrosión, se observa que la primera parte de la curva (la correspondiente al comportamiento activo) no se encuentra. Esto ocurre para aceros resistentes a la corrosión o inoxidable, donde la densidad de corriente se mantiene en valores bajos hasta el potencial de picadura, o hasta un potencial en que ocurra la evolución de oxígeno o se alcance la zona de transpasividad.

Los ensayos de polarización se realizan en una celda electroquímica cuyos componentes son un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia y un electrodo auxiliar. Las reacciones electroquímicas suceden en el electrodo de trabajo que es el material de estudio, el electrodo de referencia se utiliza para la medición del potencial del electrodo de trabajo y el electrodo auxiliar o contraelectrodo es un material conductor que completa el circuito, y en general se trata de un material inerte como el grafito o el platino (16, 20, 21).

### 5.1. Preparación de los electrodos de trabajo (AMNb 1 y AMNb 2)

Para llevar a cabo los ensayos electroquímicos, se cortaron muestras de dos tipos de aceros microaleados al niobio (AMNb 1 obtenidos de la empresa CVG-SIDOR bajo la especificación de un acero ASTM Gr. 50 y AMNb 2 entregado igualmente por CVG-SIDOR bajo la especificación de un acero ASTM A242). A las probetas de ensayo con aproximadamente  $1 \text{ cm}^2$  de área, se les conectó en una de las caras un cable de cobre, para lo cual se utilizó pintura de carbón y una pequeña cinta

conductora de carbón. Luego, se introdujo el sistema alambre/muestra en un molde de plástico, tratando que la muestra quedara en el centro. Posteriormente, se vertió en el molde una mezcla de resina y endurecedor en una relación 8:1. Una vez endurecida la resina, se retiró la muestra del envase. Finalmente, se hizo un desbaste metalográfico a dichas probetas utilizando cintas abrasivas de carburo de silicio desde 240 hasta 1200.

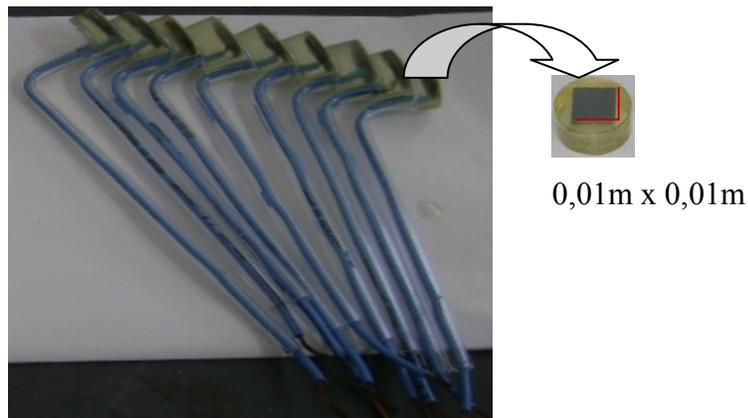


Figura 19. Electrodo de trabajo para ensayos electroquímicos (Normas ASTM G3 - 89, ASTM G5 - 87).

## 5.2. Medición del potencial de corrosión ( $E_{eq}$ ) a circuito abierto

Para determinar  $E_{corr}$ , se usó un potenciostato digital automatizado marca GAMRY Instruments, potenciostat/galvanostat/ZRA, el cual estuvo conectado a una celda electroquímica convencional de tres electrodos. Para la medición del potencial se introdujo en la celda un electrodo de referencia de calomelano saturado (ESC),  $(Hg | Hg_2Cl_2 (sat), KCl (x M) ||$ . El electrodo de trabajo (muestra de acero microaleado) y el electrodo auxiliar inerte (electrodo de platino) y usando como electrolito una solución de cloruro de sodio (NaCl al 3,5 % m/v). Seguidamente, se conectó al equipo y se llevó un registro del potencial en función del tiempo hasta lograr la estabilización del potencial (de igual manera se realizó para la otra muestra de acero microaleado al niobio).

### 5.3. Ensayos electroquímicos

Esta prueba se realizó usando un potenciostato marca GAMRY Instruments, potenciostat/galvanostat/ZRA, acoplado a un computador. Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos, un electrodo auxiliar inerte (electrodo de platino), el electrodo de calomelanos saturado (referencia) y el electrodo de trabajo (muestra en estudio). Las curvas de polarización anódica fueron registradas en la región de Tafel y en las cercanías del potencial de corrosión,  $E_{\text{corr}}$ , para una rapidez de barrido de 2 mV/s.

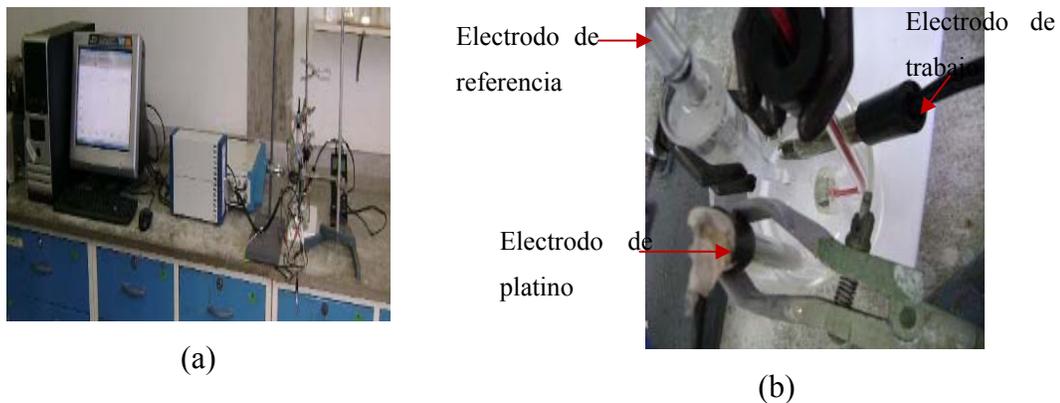


Figura 20. Ensayo electroquímico (a) Potenciostato acoplado al computador (b) Instalación de celda electroquímica.

La polarización potenciodinámica es una técnica electroquímica utilizada ampliamente en el estudio de problemas de corrosión en sistemas de interés práctico, permitiendo medir velocidades de corrosión y entender los comportamientos catódicos y anódicos del proceso. Para que ocurra corrosión, se requiere un electrolito para mantener contacto eléctrico entre dos electrodos, un ánodo en el cual ocurre la reacción de oxidación del metal y un cátodo en donde ocurre la reacción de reducción. A través de estas reacciones de oxidación y reducción se obtendrán las curvas de polarización potenciodinámicas, denominadas curvas anódicas y catódicas. Una vez obtenidas dichas curvas se podrá calcular la densidad de corriente de

corrosión y las pendientes de Tafel anódica y catódica, como se muestra en la Figura 21.

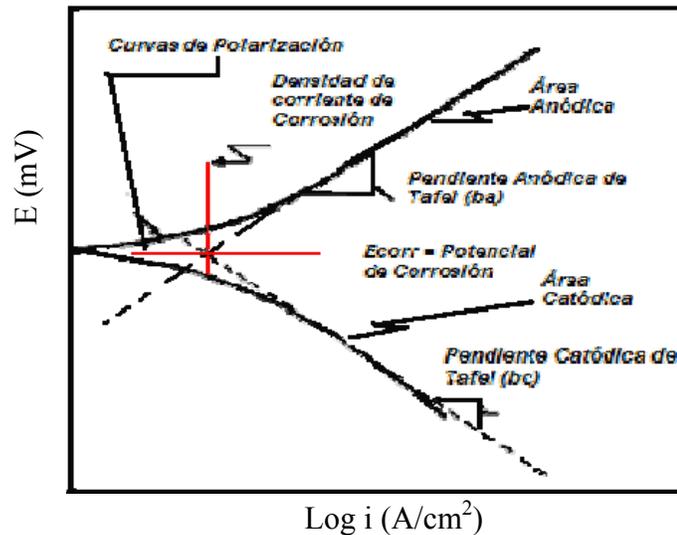


Figura 21. Curva teórica de Tafel.

La relación corriente - sobrepotencial o corriente potencial de un electrodo particular, representada gráficamente, se llama curva de polarización. Esta relación, en general, es de fundamental importancia electroquímica ya que su forma permite, por lo regular, establecer el mecanismo del proceso electroquímico del electrodo en estudio.

En la práctica, para medir la relación entre el sobrepotencial y la corriente, conviene introducir en la celda electroquímica un electrodo de referencia (ESC), un electrodo de trabajo o electrodo bajo estudio, y el restante es el electrodo auxiliar o contraelectrodo (platino o grafito), todos conectados a la salida del potenciostato (23, 24, 25, 26).

La curva de polarización potenciodinámica (pendiente de Tafel) es una técnica utilizada para medir la densidad de corriente de corrosión ( $i_{\text{corr}}$ ) de tal forma que la rapidez de corrosión pueda ser calculada. Se puede generar una curva de Tafel,

empezando el barrido desde -300 mV, para una curva de Tafel catódica o hasta +300 mV con respecto al  $E_{eq}$  para una curva de Tafel anódica. Es posible obtener ambas curvas de Tafel empezando el barrido desde -300 mV con respecto a  $E_{eq}$  hasta +300 mV. La velocidad de barrido es típicamente  $0,1 \text{ mV} \times \text{s}^{-1}$ , la curva resultante es una gráfica del potencial aplicado vs log de la densidad de corriente, como se muestra en la figura 21.

Las curvas de Tafel tanto anódica como catódica pueden ser descritas por la ecuación 4:

$$\eta = \beta \times \log \frac{i}{i_{\text{corr}}} \quad (4)$$

donde  $\eta$  = el sobrepotencial

$\beta$  = la constante de Tafel

$i_{\text{corr}}$  = la densidad de corriente de corrosión

$i$  = la densidad de corriente al sobrepotencial  $\eta$ .

reordenando la ecuación (4), se tiene:

$$\eta = \beta (\log I - \log I_{\text{corr}}), \quad (5)$$

la cual tiene la forma  $y = mx + b$ , una gráfica de  $\eta$  en función de  $\log I$  será una línea recta con pendiente  $\beta$ .

#### 5.4. Rapidez de corrosión ( $V_{\text{corr}}$ )

Esta rapidez de corrosión puede determinarse una vez conocida la densidad de corriente de corrosión, a través de la siguiente fórmula (25, 26, 27).

$$V_{\text{corr}} = \frac{k \times Mr \times i_{\text{corr}}}{n \times \rho}, \quad (6)$$

donde  $k = 3,27 \cdot 10^{-3}$ , es el factor de conversión en  $\text{mm } \mu\text{A}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ año}^{-1}$

$Mr$  = masa molecular relativa en  $\text{g mol}^{-1}$

$n$  = número de electrones transferidos

$I_{\text{corr}}$  = densidad de corriente de corrosión en  $\mu\text{A cm}^{-2}$

$\rho$  = densidad del metal, en  $\text{g cm}^{-3}$

$V_{\text{corr}}$  = rapidez de corrosión en  $\text{mm año}^{-1}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1. ENSAYOS DE CAMPO

En las figuras 22-24, se pudo registrar un ataque relativo de las probetas durante el tiempo de exposición. La tendencia observada fue la esperada, a mayor tiempo de exposición, mayor ataque relativo. De acuerdo a los ensayos de campo realizados, el mayor nivel de daños observados en la superficie fue para las muestras de acero microaleado al niobio expuestas en la zona de salpicado, seguidas por las muestras expuestas en la zona atmosférica y finalmente la de inmersión. Este seguimiento en el tiempo a través de los ensayos de campo permitió un registro de los cambios en la coloración de la película de óxido en el tiempo, así como registrar eventos tales como lluvia y el rocío condensado por las mañanas en la superficie del metal. El ángulo de inclinación de 30° no permite la permanencia de estas gotas de agua en la superficie, deslizándose arrastrando los óxidos y sales. Esta eventualidad se observa en la zona de exposición atmosférica de manera más acentuada, ya que en la zona de salpicado el rociado por el rompimiento de las olas es constante.

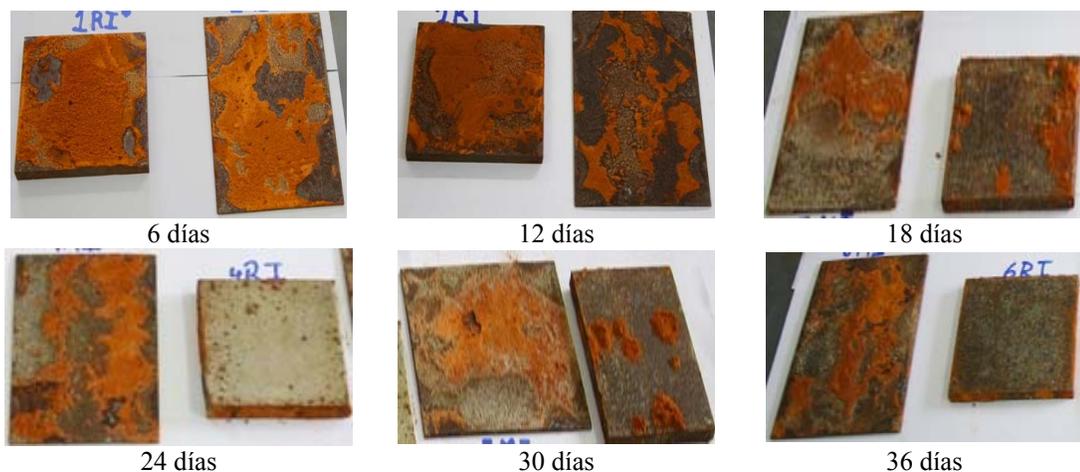


Figura 22. Observaciones realizadas en el ensayo de campo sobre el ataque superficial relativo a las probetas de los dos tipos de acero microaleado al niobio en la zona de inmersión.

En la zona de inmersión se observa, a diferencia del resto de las zonas, que la superficie no presenta una película observable, a simple vista continua o uniforme, lo cual era de esperarse por las corrientes marinas.

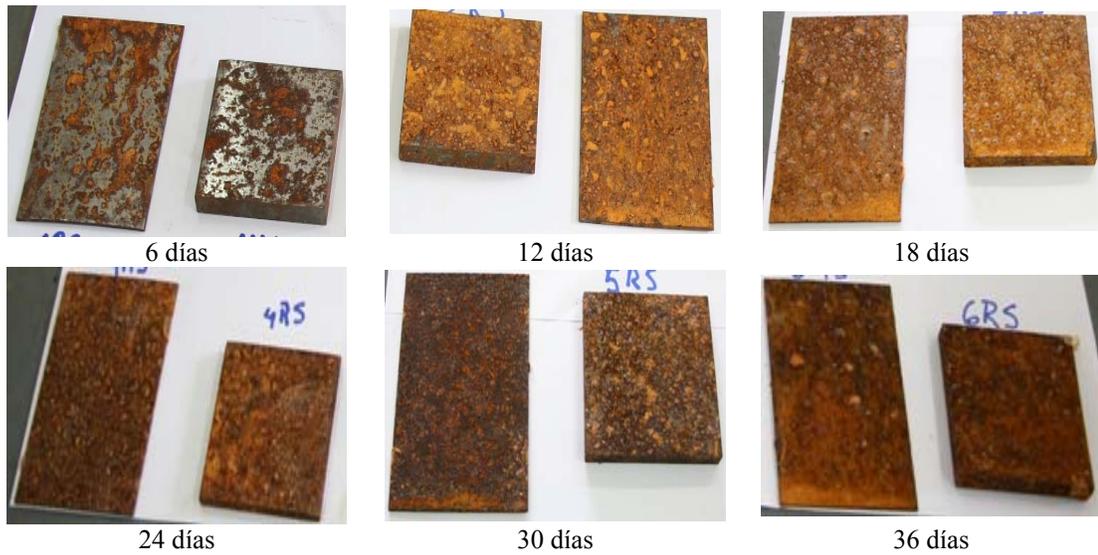


Figura 23. Observaciones realizadas en el ensayo de campo sobre el ataque superficial relativo a las probetas de los dos tipos de acero microaleado al niobio en la zona de salpicado.

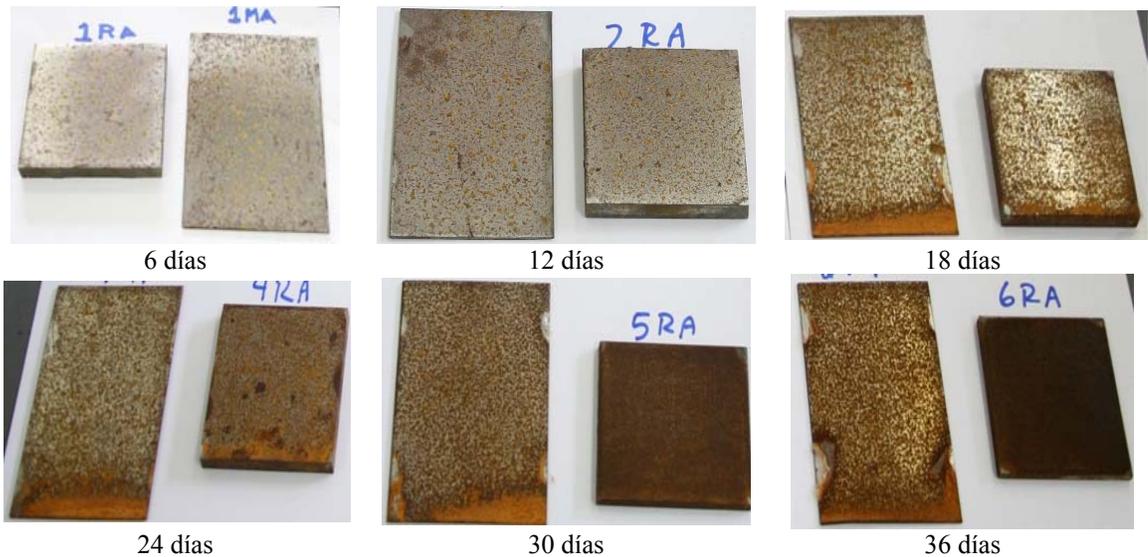


Figura 24. Observaciones realizadas en el ensayo de campo sobre el ataque superficial relativo a las probetas de los dos tipos de acero microaleado al niobio en la zona atmosférica.

## 2. ANÁLISIS POTENCIOSTÁTICOS DE LOS ACEROS MICROALEADOS AL NIOBIO EXPUESTOS EN UNA SOLUCIÓN DE *NaCl* AL 3,5%.

### 2.1. Curva de polarización potenciodinámica

En las Figuras 25-29 se muestran las curvas de polarización obtenidas a partir de ensayos electroquímicos a temperatura de 28°C. Los ensayos se realizaron por triplicado para cada metal, utilizando en cada ocasión un electrodo diferente y renovando la solución de NaCl al 3,5% tomando la precaución de tener las mismas condiciones experimentales.

### 2.2. Potencial a circuito abierto (E vs t)

A partir de la curva E vs t que se presenta en la figura 25, se observó el desplazamiento del potencial del electrodo en estudio hacia valores negativos a 28°C, cuya estabilización fue alrededor de los 45 min con un potencial de equilibrio de -701,2 mV.

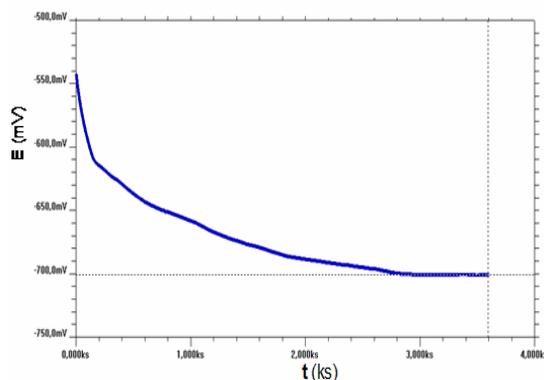


Figura 25. Potencial de equilibrio del acero microaleado (1) en medio salino a 28 °C.

Para el acero microaleado (2) a la misma temperatura de ensayo se obtuvo un potencial de equilibrio -663,1 mV, como se puede observar en la figura 26 y su estabilización se dio alrededor de los 50 min.

Ambas curvas de potencial a circuito abierto se estabilizan satisfactoriamente como se puede observar en las figuras 25 y 26. Para la curva mostrada en la figura 26, al principio de la corrida del experimento, se observa una especie de ruido, pero ambos con la tendencia hacia valores de potencial más negativo evidenciando que los aceros estudiados tienden a una disolución.

Este cambio en la diferencia de potencial es determinado por la transferencia de cargas del metal a la solución o viceversa, al colocar las dos fases en contacto con la solución acuosa se forma una interface con propiedades específicas. En la región catódica, se produce una redistribución de cargas eléctricas en la cual las partículas portadoras de cargas (iones desde el metal a la solución, electrones desde los iones en solución al metal) deben pasar de una fase a la otra, o se acumulan como adsorbatos (iones, moléculas polares) en la interface.

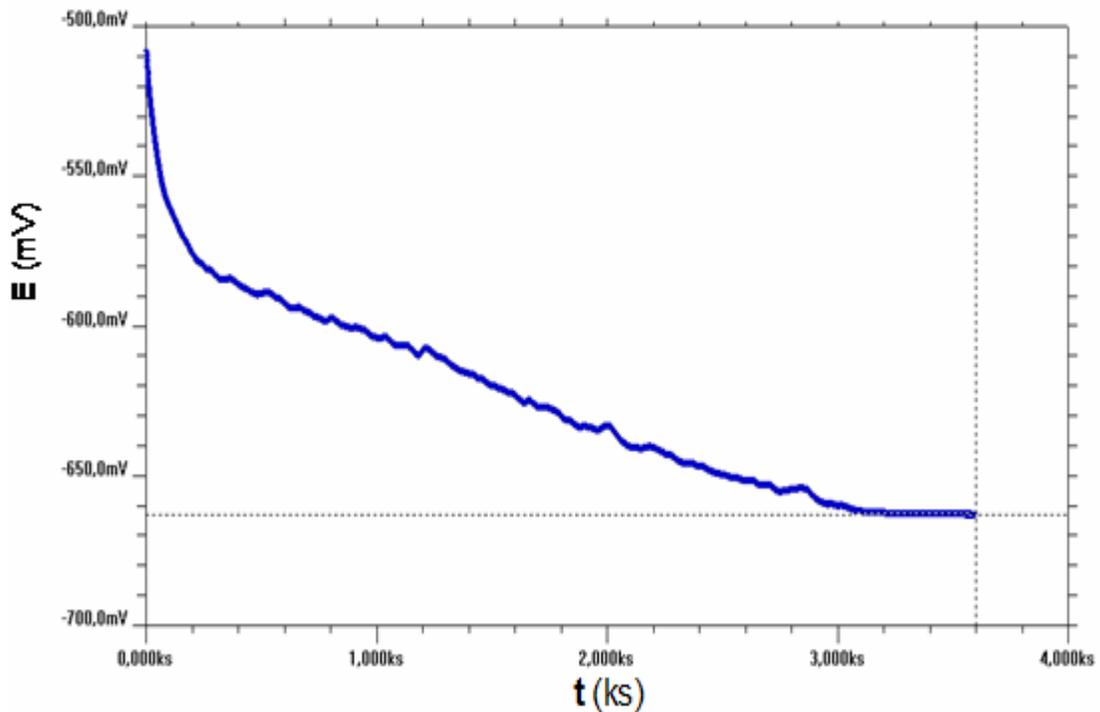


Figura 26. Potencial de equilibrio del acero microaleado (2) en medio salino a 28°C.

### 2.3. Curvas de Tafel

A continuación se presentan las curvas de polarización potenciodinámica del acero microaleado (1). La Figura 27 muestra un potencial de corrosión de  $-762,0$  mV a  $28^{\circ}\text{C}$  y una densidad de corriente de aproximadamente  $14,3 \mu\text{Acm}^{-2}$ . A partir del valor de la densidad de corriente se calculó la rapidez de corrosión según la ecuación (4), los resultados se muestran en la tabla 1. Por otro lado, siendo de mayor interés a nuestro estudio, se puede observar que en la zona donde se debería observar la curva de pasivación es bastante corta en comparación con el acero microaleado (2), en el cual no se llega a apreciar la curva de formación o de ruptura de la película de óxido en potenciales positivos de  $114$ , mV. Teóricamente hablando, se puede observar que no se aprecia descenso en la densidad de corriente, se mantiene en los mismos valores de la densidad de corriente anódica crítica ( $I_{cc}$ ), no se observa la región de transición activo – pasiva por el incremento de potencial en el mismo punto de  $I_{cc}$  después de la disolución controlada por activación. Esto implica que el potencial de equilibrio del medio oxidante no es más positivo que el potencial de flade (potencial pasivo primario o potencial de pasivación) y que la densidad de corriente para la reducción del medio oxidante en el primer potencial de pasivación no es mayor a la densidad de corriente crítica (12, 19, 20).

Puede observarse además picaduras, en este caso por iones cloruro, estos pueden retardar o no permitir que se forme la película protectora ya que este penetra la película de óxido, a través de los poros o defectos, más fácilmente que los iones sulfato o sulfuros, este último más probable. También el ión cloruro puede coloidalmente dispersar la película de óxido e incrementar su permeabilidad. Además el ión cloruro posee la particularidad, en contacto con una superficie metálica, de favorecer la hidratación de los iones metálicos e incrementa la facilidad con la cual los iones entran en solución, opuesta al efecto de absorción oxígeno, que disminuye la rapidez de disolución del metal (3).

En las figuras 52 y 54 podría interpretarse la micrografía como una ruptura de la película de pasivación, pero de acuerdo a los ensayos potencioestático se demuestra que la película no llega a formar una capa protectora pasivante y por lo tanto no puede ocurrir la pasivación. Como se muestra en la figura 27, sólo se mantiene sin variación brevemente la densidad de corriente y aumenta el potencial para el acero microaleado (1), se produce picadura y posteriormente se da inicio a un proceso acelerado de corrosión debido a la formación de ánodos por las picaduras y grandes cátodos por las zonas no picadas.

Cabe destacar, que el incrementar la temperatura desplaza el valor del potencial hacia la región negativa acortando la región de pasividad del metal, y acelerando la difusión del oxígeno hacia la superficie, causando una mayor rapidez de corrosión, y un incremento en la densidad de corriente de corrosión, para el caso de la exposición de las muestras en las zonas atmosféricas. Las variaciones de temperatura más apreciables se dan en la zona de salpicado y atmosférica.

En la figura 28, se muestra que la curva de polarización potenciodinámica para el acero microaleado (2) muestra una tendencia más estable que el acero microaleado (1), no apreciándose picadura, sin embargo, se puede observar que se da una corrosión uniforme por lo que es de esperar que la rapidez de corrosión sea menor para este acero.

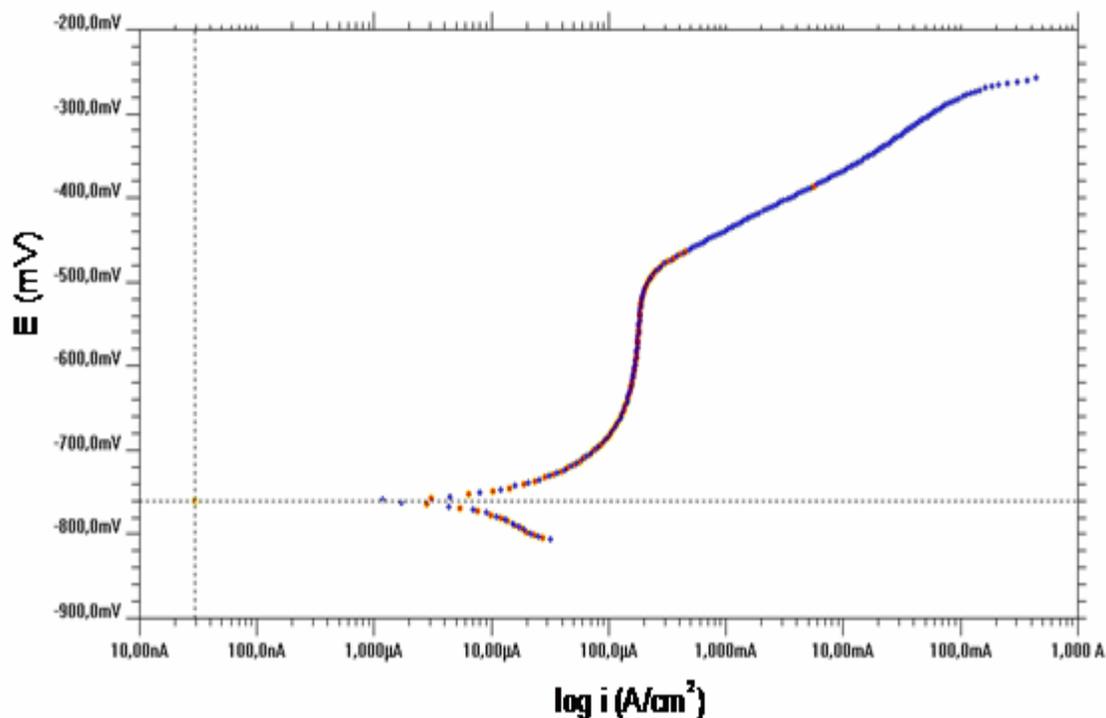


Figura 27. Curva de polarización potenciodinámica del acero microaleado (1) en medio salino a 28°C.

Cuando se comparan las dos curvas potenciodinámicas se puede apreciar la diferencia que no es mucha en cuanto a sus potenciales de corrosión, pero el acero microaleado (2) se encuentra hacia la zona más positiva del gráfico en la figura 28.

En la comparación que se muestra en la figura 29, es de notar que a pesar de que poseen potenciales relativamente cercanos, con una diferencia menor a 100 mV, el comportamiento en el medio de NaCl al 3,5% del acero microaleado (2) y el acero microaleado (1) es completamente diferente.

La diferencia más apreciable se puede notar en el hecho de que para el acero microaleado (2) la disolución es más prolongada y no se observa corrosión por picadura. En cuanto a los posibles mecanismos de ruptura de la película de pasivación

se puede decir de acuerdo a todos los estudios realizados para estos aceros microaleados, que no tiene sentido este planteamiento ya que no llega a formarse esta película protectora pasivante.

En tal caso, podría hablarse más bien de una inhibición de la formación de dicha película por el efecto de los iones cloruro, aunque en el medio atmosférico marino también se encuentran los iones sulfato que, como se mencionó anteriormente, son muy dañinos siguiendo así a los iones cloruro. En la tabla 1, se puede apreciar los datos arrojados de los ensayos potencioestáticos y tener una estimación del comportamiento de los dos aceros microaleados en un ambiente salino, en presencia de los iones cloruro.

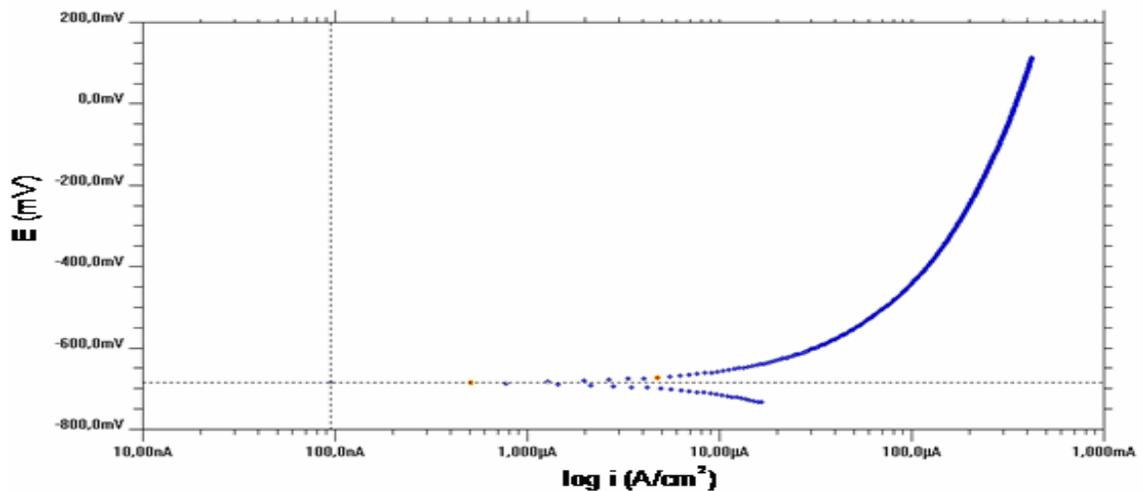


Figura 28. Curva de polarización potenciodinámica del acero microaleado (2) en medio salino a 28°C.

Como pudo observarse en los análisis realizados, la capa de óxido en el medio de exposición está conformada por diferentes tipos de óxidos, química y morfológicamente distintos, que dan a la capa cierto volumen, textura y dureza. El apilamiento de todos estos tipos de óxidos permite que en cada punto del espesor de la capa de óxido reaccionen a diferentes tiempos con diferentes cinéticas, llevándose a cabo diferentes reacciones de acuerdo a la naturaleza del mismo óxido.

Durante el análisis de los posibles mecanismos se detectó la formación inicial o la formación dispersa de la película, pero ésta al no ser completamente continua, no podrá ser una película protectora que pasive el acero en estudio. Esto se puede observar en las figuras 52 y 54 de acuerdo a la composición mostrada en la tabla 5, para estos tiempos y zona de exposición, los productos de corrosión formados no son estables o adecuados para formar una película de estable.

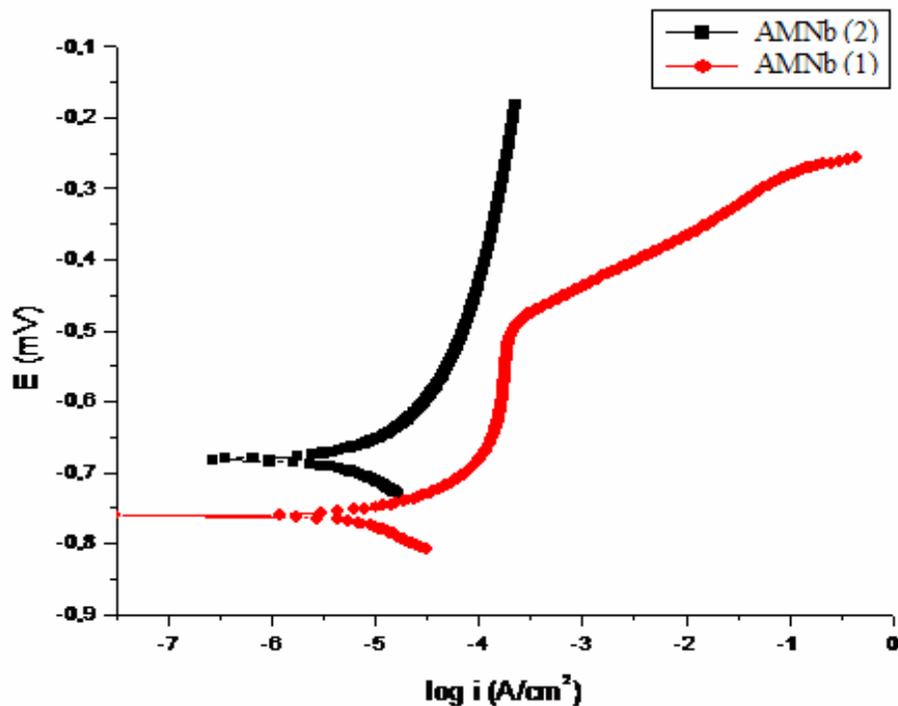


Figura 29. Comparación de curvas potenciodinámicas para los aceros microaleados (1) y (2) en un medio salino a 28°C.

Tabla 1. Datos obtenidos mediante los ensayos potenciostáticos en una solución de *NaCl* para los aceros microaleados al niobio.

AMNb	$I_{corr}$ ( $\times 10^{-6}$ A/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)	$\beta_A$ ( $\times 10^{-3}$ V/decade)	$\beta_C$ ( $\times 10^{-3}$ V/decade)	Corr Rate ( $\times$ $10^{-3}$ mmPY)	Corr Rate ( $\times 10^{-3}$ gm <sup>-2</sup> día <sup>-1</sup> )
1	14,30	-762,0	64,80	160,8	166,0	3,6
2	12,80	-682,0	163,9	186,9	148,3	3,2

### **3. ANÁLISIS POR MEB y EDS**

#### 3.1. Análisis morfológico por MEB de los productos de corrosión encontrados en los aceros microaleados al niobio expuestos en una atmósfera rural-marina

En la figura 30, se plantea un seguimiento del desarrollo de los cristales de óxido presentes en la muestra de acero microaleado (1) en la zona de inmersión. Este seguimiento se hizo para un tiempo de seis semanas de exposición, donde se aprecia claramente como se aglomeran los cristales, pierden la inclinación en la base de la formación de las dendritas y por ende endureciendo y haciendo una película de óxido más cerrada, compacta y de poco espesor.

Esto podría deberse, a que el crecimiento de cristal se da de forma que aumenta su grosor aproximadamente el doble cada dos semanas a diferencia de su longitud. Hasta aquí se puede observar un proceso de nucleación, que tiene un modo bidimensional heterogéneo, esto al principio porque pueden coexistir ambos modos de nucleación en el transcurso de la cristalización.

Entendiéndose que la nucleación heterogénea es un mecanismo básico donde una sustancia, como una superficie metálica u otro núcleo, actúa como semillero para producir precipitación y la nucleación homogénea es aquella en la cual el núcleo es formado espontáneamente a partir de la solución madre. Se dice bidimensional, cuando se habla de crecimiento por nucleación en el sentido en que los núcleos se forman de una nueva fase que se extiende superficialmente.

Otro modo sencillo de verlo es relacionando los conceptos, de modo que el carácter homogéneo o heterogéneo de la nucleación tiene que ver con el hecho de si los núcleos se formaron todos al mismo tiempo al inicio de la cristalización, asumiendo para la cristalización homogénea una velocidad de formación constante.

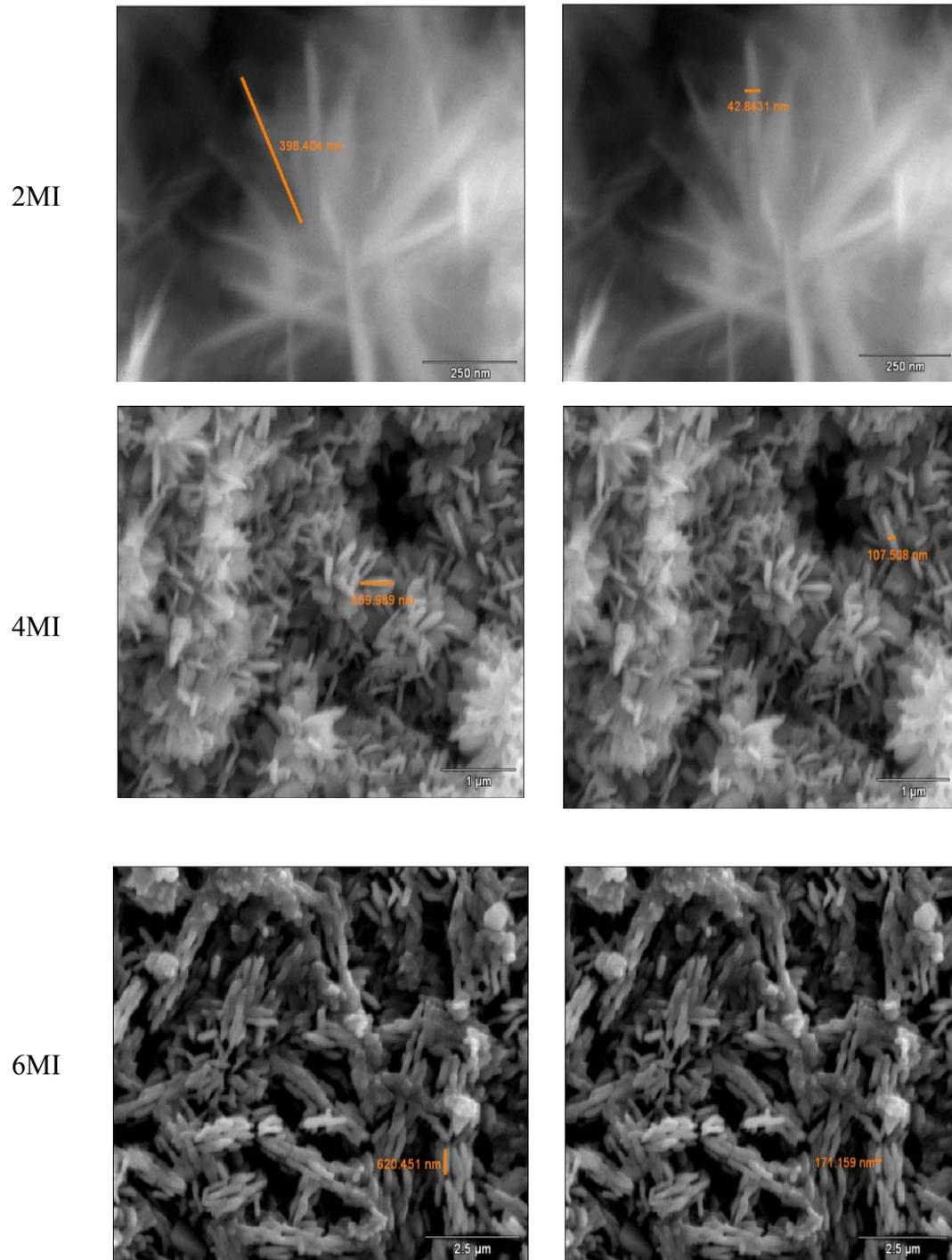


Figura 30. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a distintas semana de exposición (2MI) segunda semana, (4MI) cuarta semana, (6MI) sexta semana, todas para el acero microaleado (1) en la zona de inmersión.

Cualquier especie cargada (iones) puede ser vista como dipolar y será atraída hacia los polos opuestos de cada ión. Los iones se encuentran completamente desasociados y distribuidos aleatoriamente en toda la solución (31, 32, 33). Así como se muestra en la figura 32.

Los iones se asocian, debido a la difusión y a la atracción electrostática. Las fuerzas internas generadas por estas agrupaciones mayores, resultan en una contracción y concentración de las fuerzas de atracción, lo que ocasiona el colapso de las agrupaciones en núcleos que son semillas de cristal (33).

Este proceso de agrupaciones atrae más especies cargadas y forman núcleos más estables, como se puede observar en las figura 31, 32 y 33.

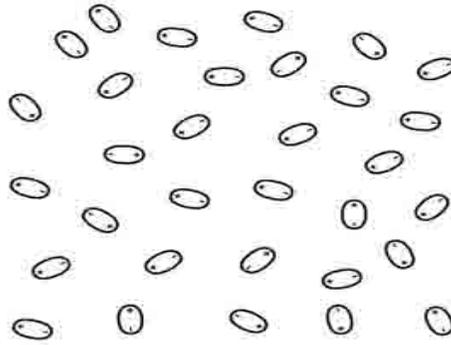


Figura 31. Iones desasociados.

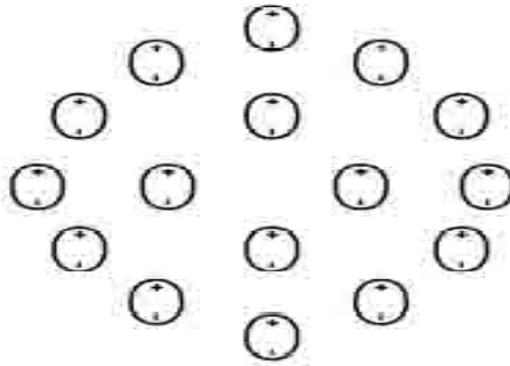


Figura 32. Agrupación de núcleos.

Las fuerzas de los núcleos se vuelven mayores, mientras los iones difunden hacia la superficie del núcleo, una capa de difusión es formada y los iones se incorporan a la red de cristales, creciendo las estructuras hasta formar otras estructuras de mayor tamaño y complejidad, como se observó en las micrografías obtenidas para la zona de salpicado y atmosférica.

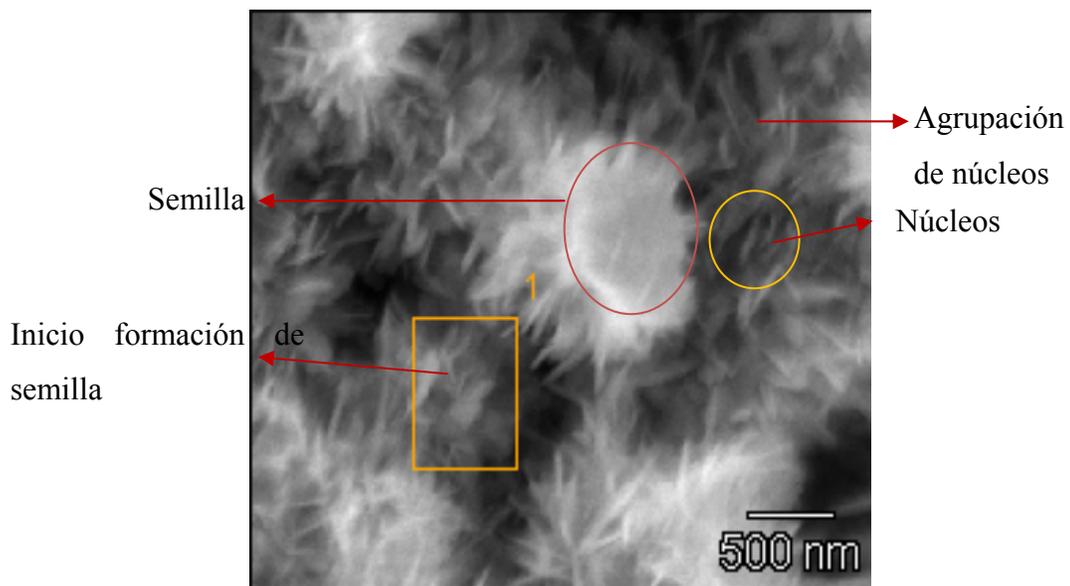
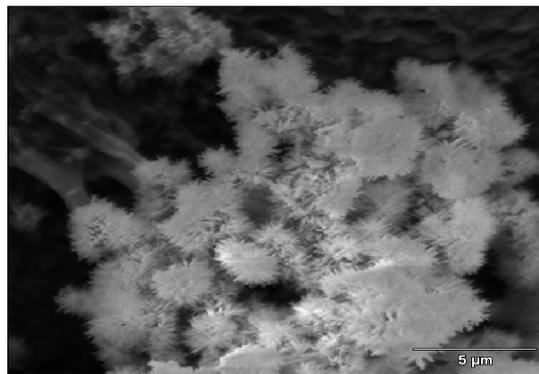


Figura 33. Agrupación de núcleos y formación de semilla.

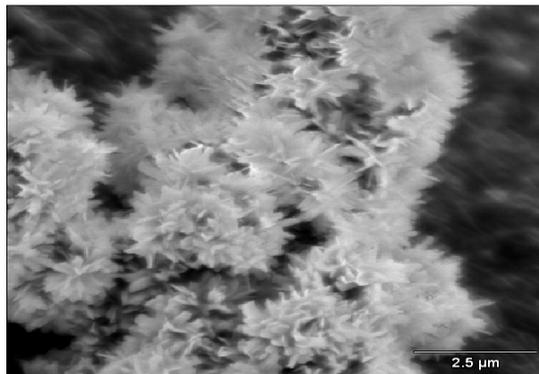
Las precipitaciones de los cristales ocurren en capas o película de óxido formada inicialmente creciendo los cristales grandes a expensas de los más pequeños y favorecidos por las variaciones de la temperatura en las zonas de exposición de salpicado y atmosférica. Caso contrario sucede en la parte de inmersión, que se puede decir que la variación de la temperatura no es tan relevante como lo es la presión y las corrientes marinas que al producir un efecto de agitación ayudan a la formación de mayor cantidad de núcleos favoreciendo el crecimiento de los cristales.

### 3.2. Muestras de acero microaleado (1) expuestas en la zona de inmersión

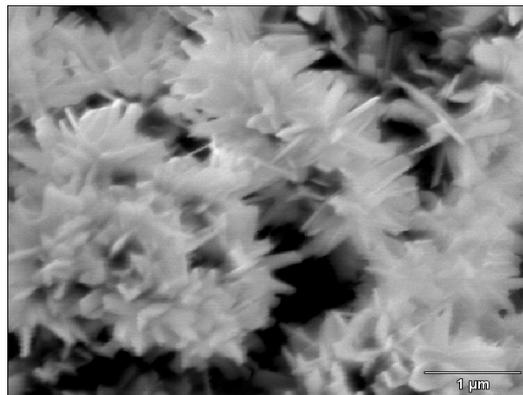
En la figura 34 se puede observar una morfología característica de óxidos en forma de bolas de algodón, tienen una forma bien definida y los cristales que la conforman la hacen ver muy floridas (34, 35).



(a)



(b)



(c)

Figura 34. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la primera semana de exposición en la zona inmersión para acero microaleado (1). Donde: (a) 5 μm, (b) 2,5 μm, (c) 1 μm.

Los cristales mantienen una inclinación definida y están equidistantes los unos de otros, lo que le da mayor volumen a la película, manteniéndose hasta la tercera semana de exposición. A este tipo de compuesto se le conoce como lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) (33).

Estas primeras micrografías obtenidas para los aceros expuestos en la zona de inmersión, muestran el crecimiento paulatino de los cristales de óxido. De acuerdo con la secuencia de los tiempos de exposición u observaciones morfológicas de la película de óxido formada se puede decir que este tipo de óxido concuerda con la estructura de lepidocrocita llamada bolas de algodón (cotton ball) (34, 35).

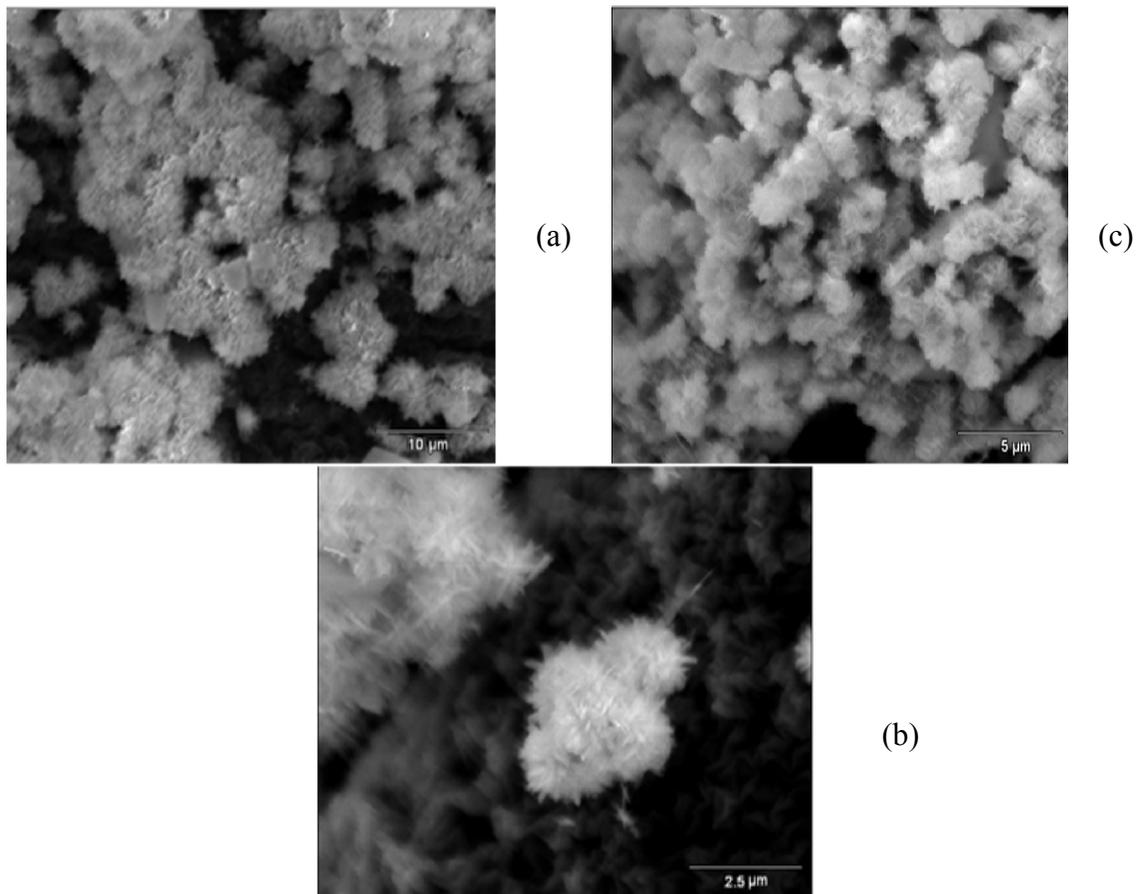
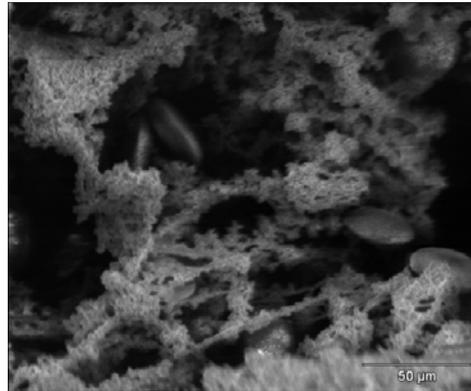
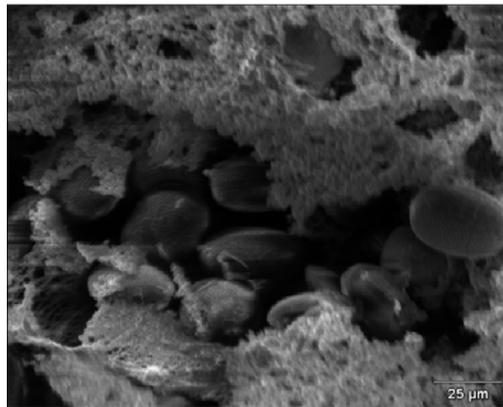


Figura 35. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la segunda semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (1). Donde: (a) 10  $\mu\text{m}$ , (b) 5  $\mu\text{m}$ , (c) 2,5  $\mu\text{m}$ .

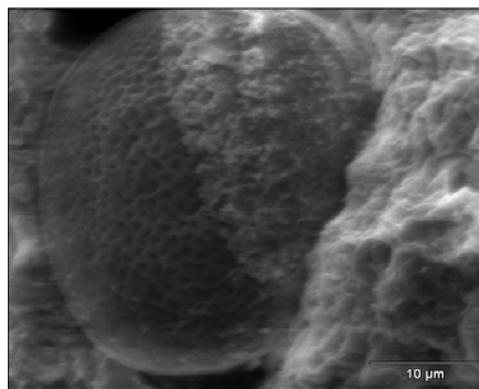
También se pudo registrar el tamaño y espesor de las pequeñas formaciones cristalinas que conforman las bolas de algodón obtenidas para esta zona de inmersión, revelando así su formación y cambios asociados a la morfología como se planteó en el análisis morfológico hecho con los tiempos de estudio y MEB.



(a)



(b)



(c)

Figura 36. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la tercera semana de exposición en la zona inmersión para acero microaleado (1). Donde: (a) 50  $\mu\text{m}$ , (b) 25  $\mu\text{m}$ , (c) 10  $\mu\text{m}$ .

En la figura 36, se observa como las especies marinas actúan como contaminante de la capa de óxido, en este caso se detectó, en las muestras expuestas para la tercera semana de exposición en la zona de inmersión, una especie de bivalvo, pudiendo ser almejas, mejillones u ostras, los miembros de esta clase tienen una simetría bilateral, están comprimidos lateralmente y el cuerpo blando está dentro de la concha rígida, formada por dos piezas (de aquí que se llamen bivalvos).

Los bivalvos habitan en las aguas saladas y en las dulces. Algunos se arrastran por el fondo, otros se adhieren a los objetos sumergidos y muchos de ellos terminan en la arena o en el barro (36). Es normal que se encuentren en la muestra ya que en la zona de estudio se cultivan bivalvos, lo cual interfiere en el crecimiento óptimo de la película de óxido e influye en la rapidez de corrosión.

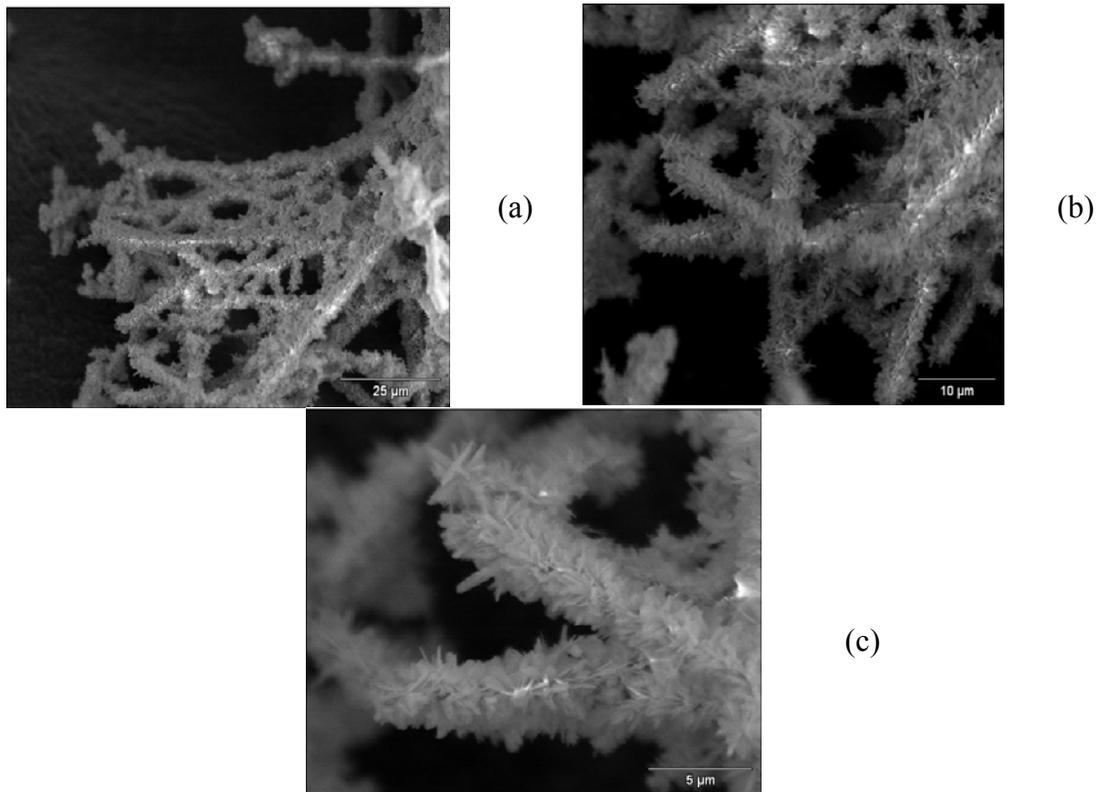


Figura 37. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la cuarta semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (1). Donde: (a) 25 µm, (b) 10 µm, (c) 5 µm.

En estas estructuras observadas en la figura 37 se nota un cambio en la morfología de la capa de óxido presente, la cual no mantiene la forma característica de bolas de algodón, sino más bien de complicadas ramificaciones con cristales en crecimiento bien definidos. Estas estructuras parecieran formar una especie de manto con ramificaciones, llenas de pequeños cristales similares a las ramas de los árboles de pino de navidad.

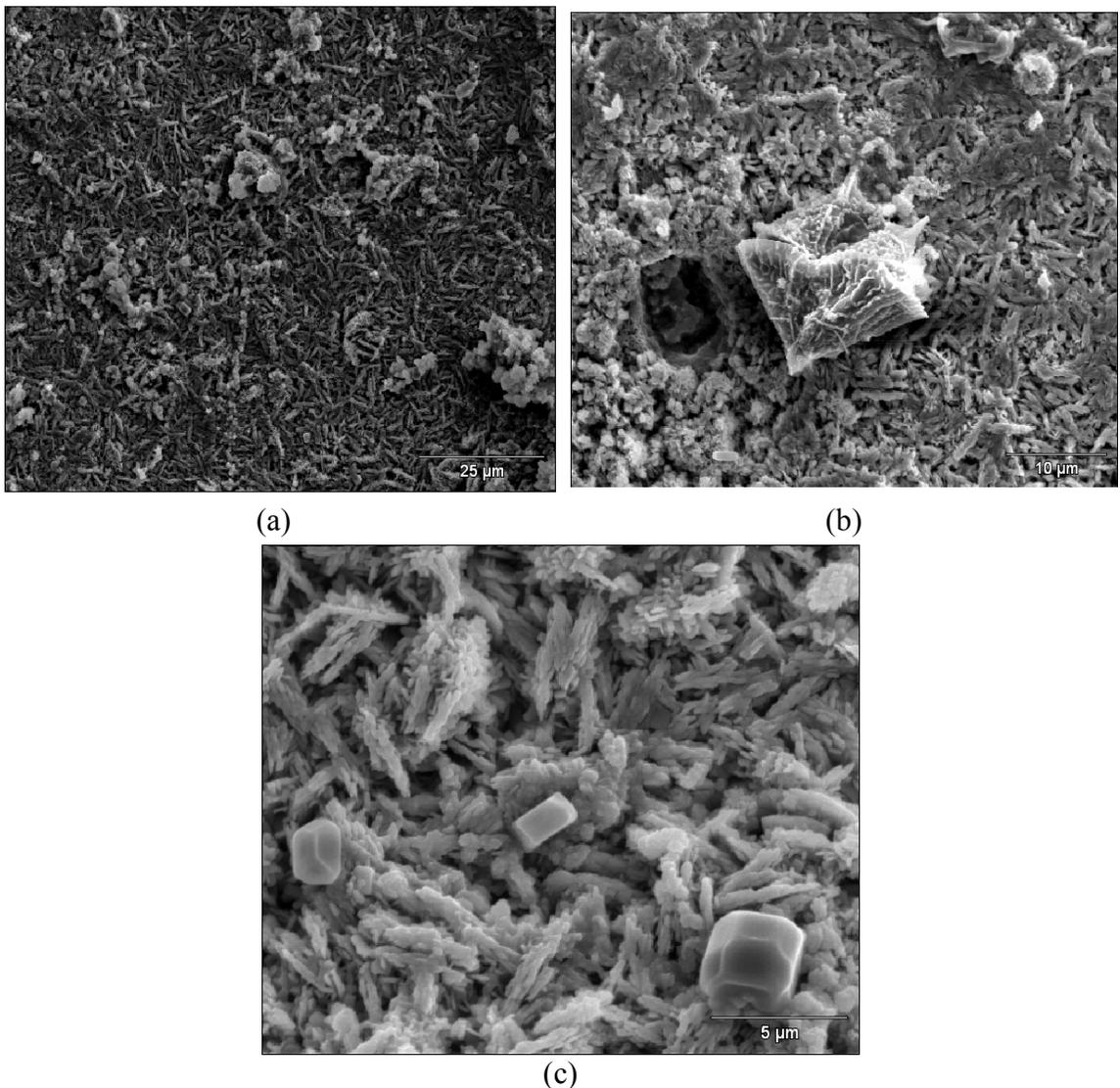


Figura 38. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la quinta semana de exposición para acero microaleado (1) en la zona de inmersión. Donde: (a) 25  $\mu\text{m}$ , (b) 10  $\mu\text{m}$ , (c) 5  $\mu\text{m}$ .

Se puede apreciar la incrustación de cristales de NaCl y también la presencia de especies marinas como contaminantes de la capa de óxido formada. Éstos crean más irregularidades en la superficie, al quedar incrustados y desprenderse dejan hoyos por los cuales se hace más fácil la difusión del oxígeno de la atmósfera de exposición hacia el metal. Por lo tanto, la película de óxido aumenta por las dos caras, la exterior y la interior.

Sin embargo, ya a la quinta y sexta semanas de exposición, se observa en la morfología de la película cambios en cuanto el ángulo de inclinación de los cristales, éstos tienden a juntarse y acostarse pareciendo granos de arroz, lo cual sustenta las observaciones realizadas en cuanto a la disminución del espesor de la película.

En las figuras 35-38, se puede notar el cambio en la morfología, como en otras se observa diferentes morfologías de óxidos, esto sustenta el análisis de DRX donde se verifica que están presentes óxidos de diferente naturaleza.

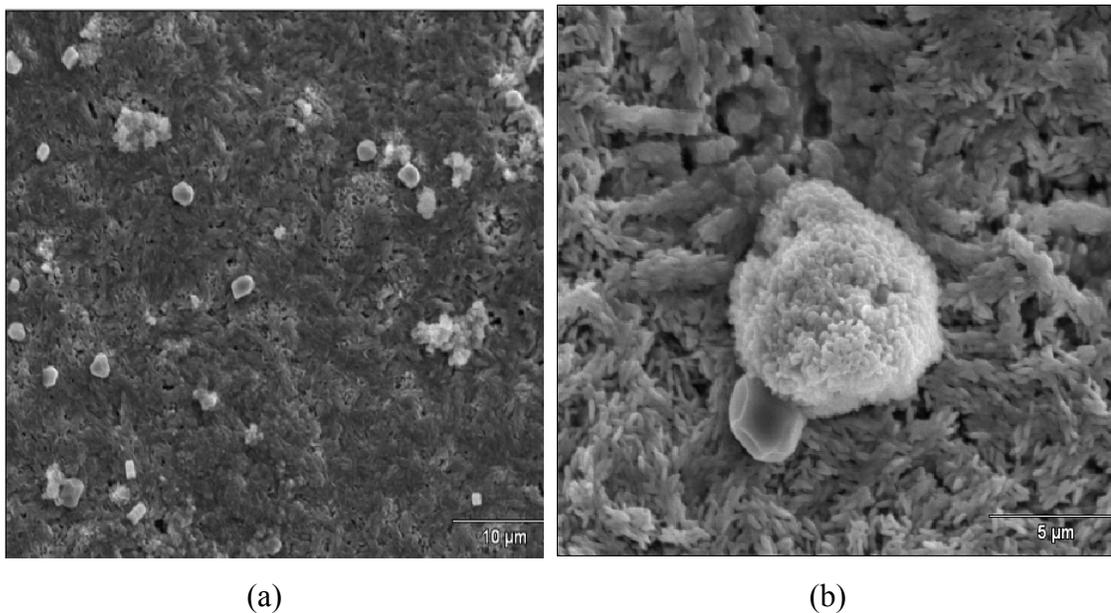
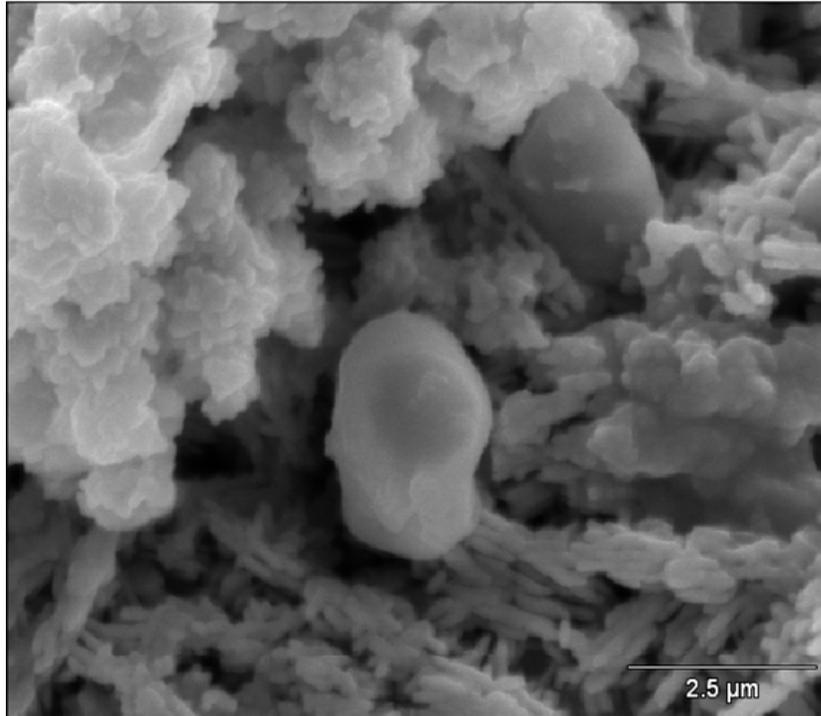


Figura 39. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la sexta semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (1). Donde: (a) 10  $\mu\text{m}$ , (b) 5  $\mu\text{m}$ .

Investigadores plantean que a medida que aumenta el espesor de la película aumenta también la dificultad de difusión, hasta que al llegar a un determinado grueso se detiene y, por lo tanto, cesa también la oxidación (38).



(c)

Figura 40. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la sexta semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (1). Donde: (c) 2,5  $\mu\text{m}$ .

En la cinética planteada, de tiempos de exposición se verifica este comportamiento de crecimiento, observándose en los ensayos de campo que la película obtiene un tamaño máximo al cabo de tres semanas de la exposición de los metales en atmósfera marina de inmersión. Posteriormente, al cabo de las cinco semanas se observa que la película es más delgada y compacta.

En la figura 41, se puede apreciar y comparar los cambios de la película de óxido en el tiempo. Comenzando por la figura 41 1MI que muestra una morfología de bolas de algodón y se pueden apreciar pequeños cristales que la conforman. Para la

parte 3MI correspondiente a la tercera semana se observa la presencia de una especie de bivalvo, la cual interacciona con la película. Para la quinta semana (5MI) se nota un cambio completo en cuanto a la morfología, tamaño de los cristales de óxido, parecidos a granos de lentejas y una diferencia notable en cuanto a los tipos de óxidos encontrados en comparación con los presentes en las semanas de exposiciones anteriores. Mediante la cinética se logra ver los cambios en la evolución de la película de óxido.

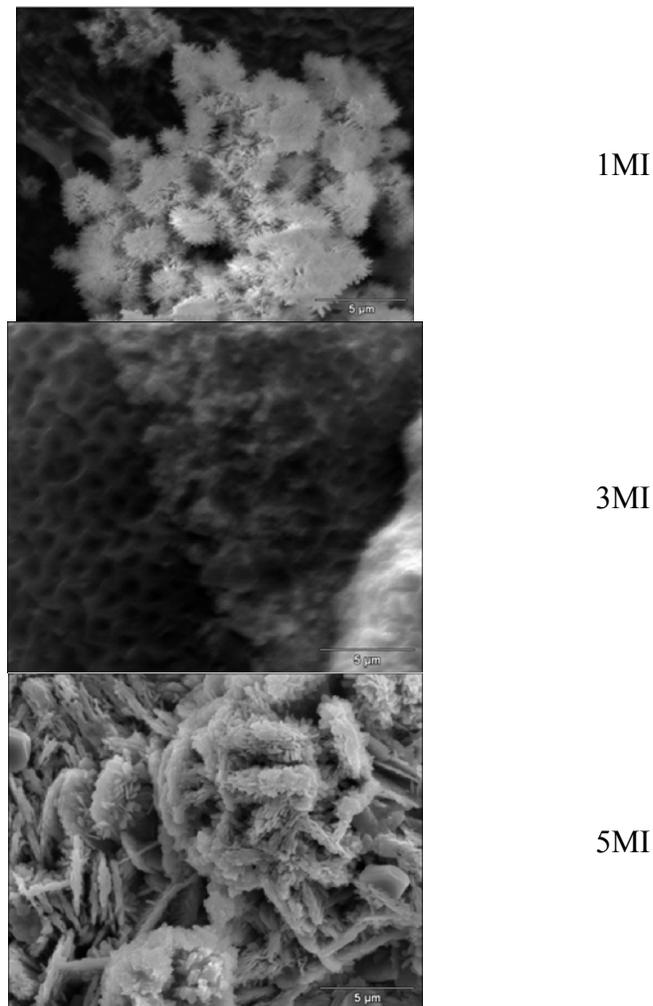
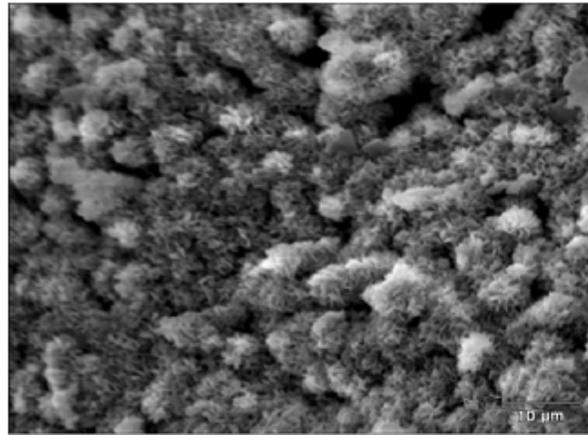
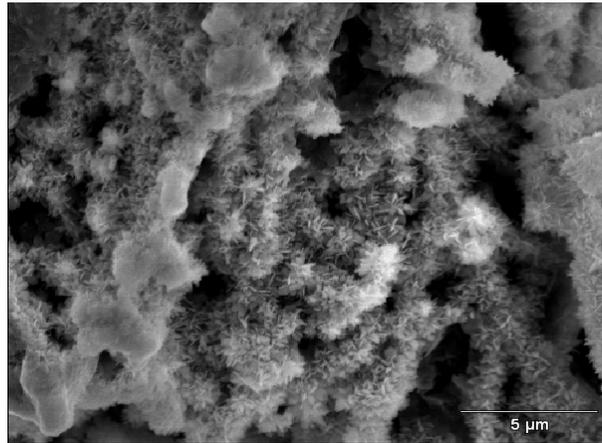


Figura 41. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a diferentes tiempos de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (1). Donde: 1MI corresponde a una semana de exposición, 3MI a tres semanas y 5MI a cinco semanas de exposición.

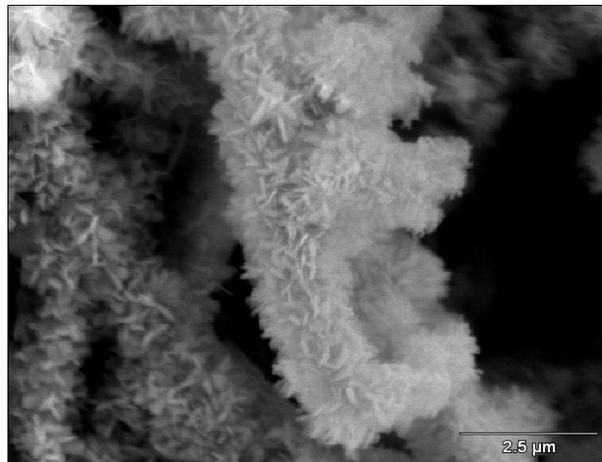
3.3. Muestras de acero microaleado (2) expuestas en la zona de inmersión



(a)

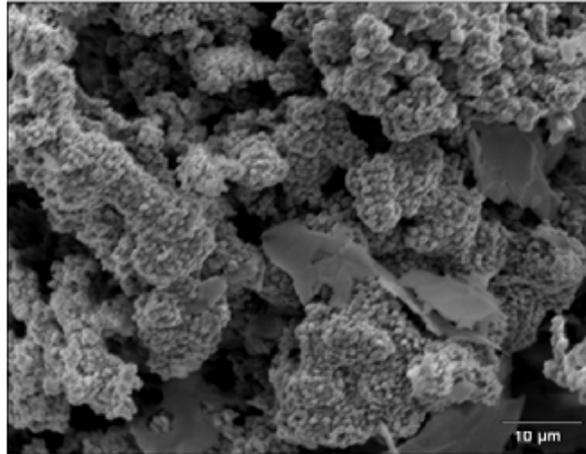


(b)

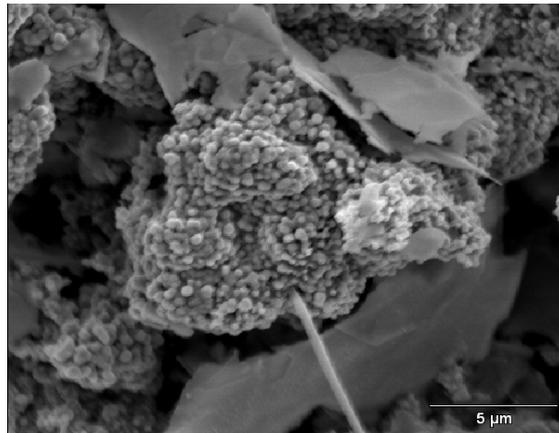


(c)

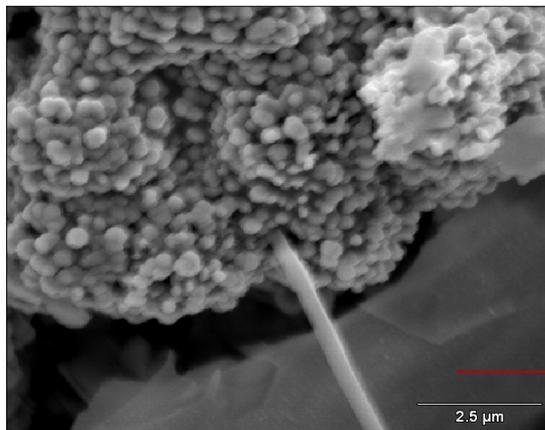
Figura 42. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la tercera semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (2). Donde: (a) 10 μm, (b) 5 μm, (c) 2,5 μm.



(a)



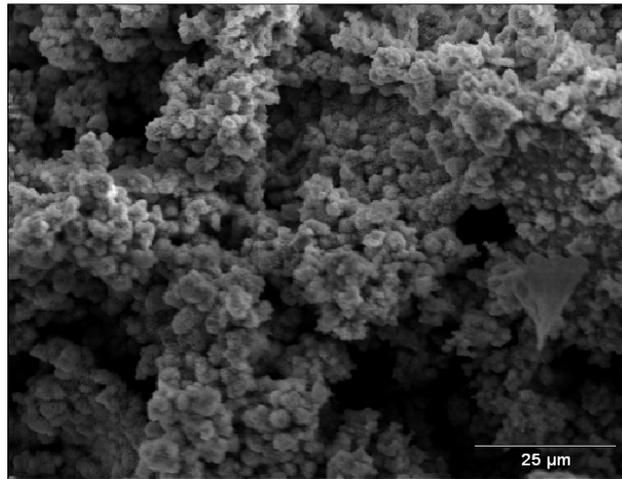
(b)



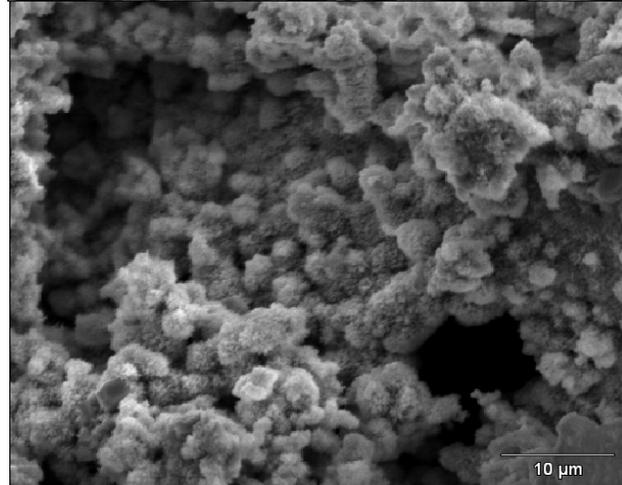
(c)

Residuos de  
corte del metal.

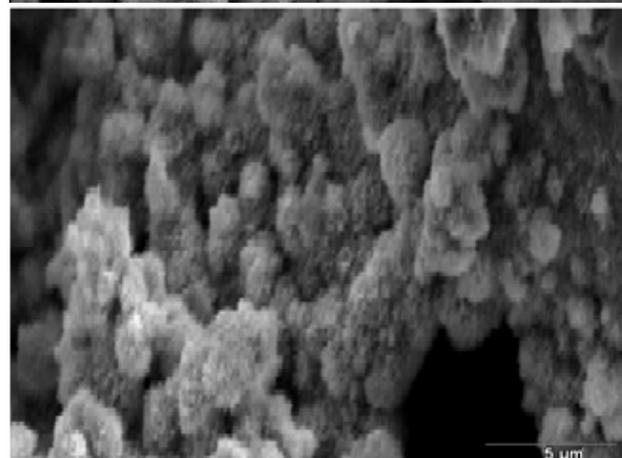
Figura 43. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la cuarta semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (2). Donde: (a) 10 μm, (b) 5 μm, (c) 2,5 μm.



(a)



(b)



(c)

Figura 44. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la quinta semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (2). Donde: (a) 25 μm, (b) 10 μm, (c) 5 μm.

De los análisis por MEB de las muestras de acero microaleado 2, expuestas en los ensayos de campo, se obtuvieron las micrografías mostradas en las figuras 42-44, es de notar que la morfología que presenta es más irregular, se encuentran aglomeraciones globulares más pronunciadas en las figuras 43 y 44, los cristales de óxidos no son alargados completamente sino más bien con una tendencia globular de igual forma y a diferencia de las micrografías observadas en las figuras 34, 35 y 37. En la figura 42, los cristales son más abundantes y grandes en comparación con los óxidos encontrados en las muestras de acero microaleado 1. Así como también, puede apreciarse que la película de óxido es compacta en algunas zonas y en otras no, al igual que densa en algunas áreas y en otras simplemente hay vacío, lo cual es muy desfavorable por las consecuencias que esto implica en el mecanismo de ruptura de la película y la rapidez de corrosión.

Hay muchos estudios en cuanto a nucleación y crecimientos de cristales, en el medio de formación de estos cristales hay una enorme riqueza de electrolitos y minerales, que podrían influir en el crecimiento y los cambios estructurales de los cristales de óxido que conforman la película. Las varias formas de óxido que se encuentran con diferente composición química van formando una mega estructura de diferentes bloques, que son celdas unitarias de los óxidos encontrados en la película generada en la superficie de los aceros de esta investigación. Al ocurrir el apilamiento de tantos tipos de celdas, y al estar dándose los cambios químicos y morfológicos al mismo tiempo, produce que se creen defectos importantes en la estructura global de la película final. Por motivos obvios se puede deducir, antes de observar las siguientes estructuras morfológicas obtenidas a tiempos de exposición más prolongados, que la película más estable es la que ofrezca menor cantidad de contaminantes o impurezas, estos contaminantes pueden ser otros óxidos que intervienen en la reacción de varios cambios morfológicos y químicos para obtener una estructura única mayoritaria como producto final. Estos contaminantes pueden ser como se observa en la figura 36, 38, 43 y próximas subsiguientes compuestos

orgánicos como especies marinas. Ésta es una de las grandes ventajas que ofrece el ensayo de campo, permitiendo observar la interacción de la muestra en el medio real y realizar un estudio mucho más detallado de las incidencias del ambiente rural marino en estos tipos de aceros.

#### 3.4. Muestras de acero microaleado (2) expuestas en la zona atmosférica

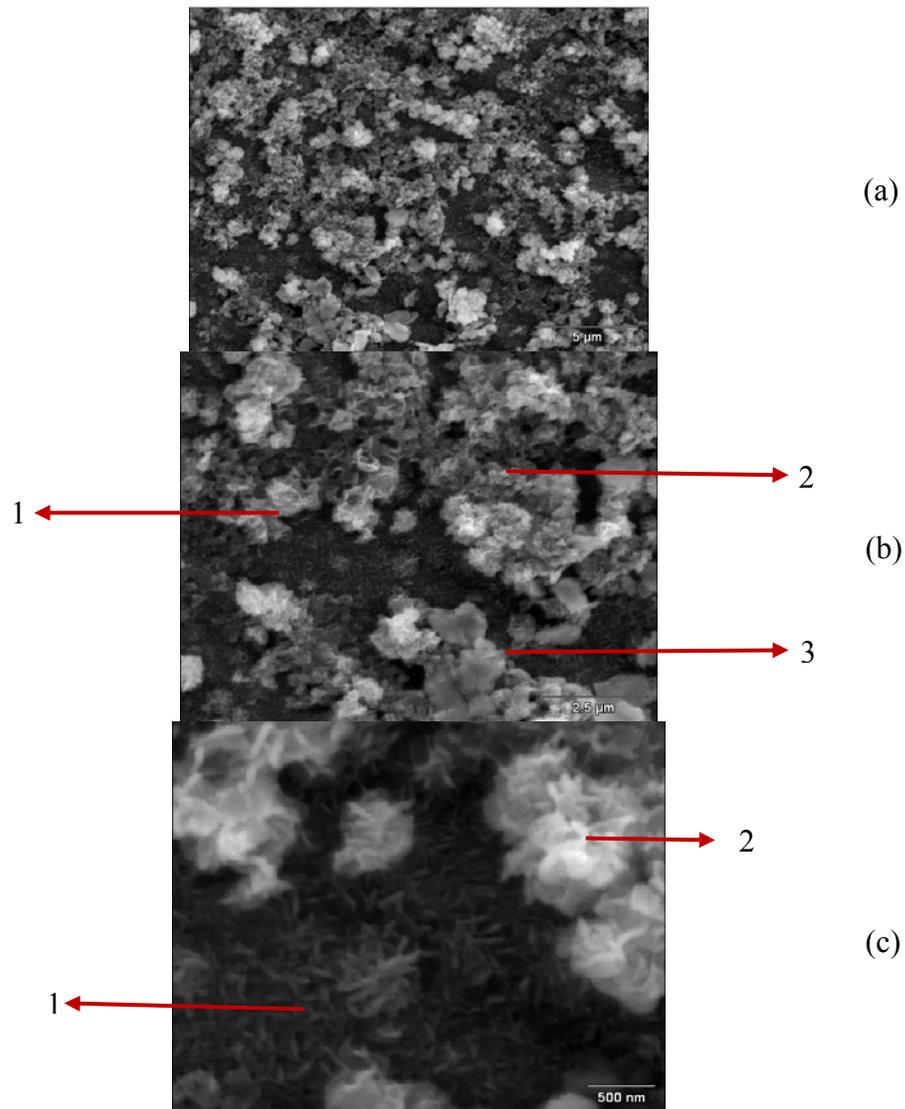


Figura 45. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la primera semana de exposición en la zona atmosférica para acero microaleado (2). Donde: (a) 5 μm, (b) 2,5 μm, (c) 500 nm.

En principio en las figura 45 se observa una morfología irregular, pueden distinguirse tres diferentes morfologías, como se observa más claramente en la figura 45 (b). La primera tiene forma de espigas o cristales alargados como se aprecia en la figura 45 (c), la segunda morfología presenta forma de láminas irregulares crecientes en todas direcciones, mejor apreciada igualmente en la figura 45 (c). La tercera presenta una superficie compacta y lisa.

El relieve observado en estas micrografías concuerda con los resultados obtenidos (35). La diferencia es que en las obtenidas en el presente trabajo se pueden apreciar mejor los detalles de la morfología debido a la metodología utilizada. Y lo que se describe como bolas de algodón son más bien una bola de láminas plegadas, las cuales se desarrollan y paulatinamente se va perdiendo esta morfología de bola de algodón y se desarrollan láminas irregulares. En principio, se puede decir de acuerdo a los tiempos de exposición que se plantearon en el presente trabajo, que permitió la observación detallada de los cambios morfológicos de las estructuras de óxidos encontradas, que las estructuras de óxidos presentes en la micrografía observada en la figura 37 puede ser de un mismo origen, dando un cambio de acuerdo a la numeración empleada en la notación hechas en las figuras 45 (b) y 45 (c).

Diferentes estudios plantean transformaciones de óxidos de lepidocrocita a goethita y magnetita, así como de lepidocrocita a akaganeita y maghemita, ésta en especial en medio atmosférico marino que es el caso de estudio, con el cual se tiene concordancia. La estabilidad de la película de pasivación, una vez formada la misma, depende de la naturaleza del medio tanto como de la película.

Hasta este punto en el tiempo de exposición, no se ha observado la aparición de dicha película de pasivación, sólo la formación de una capa de óxido no pasivante. Esta capa de óxido más bien acumula mayor humedad en la superficie del metal, así como también iones cloruro y sulfato, los cuales quedan retenidos por más tiempo y

degradan rápidamente la superficie del metal provocando daños por picaduras. Lo cual en este medio para este metal sería algo muy destructivo y ocasionaría grandes pérdidas estructurales debido a su uso en la construcción de plataformas marinas.

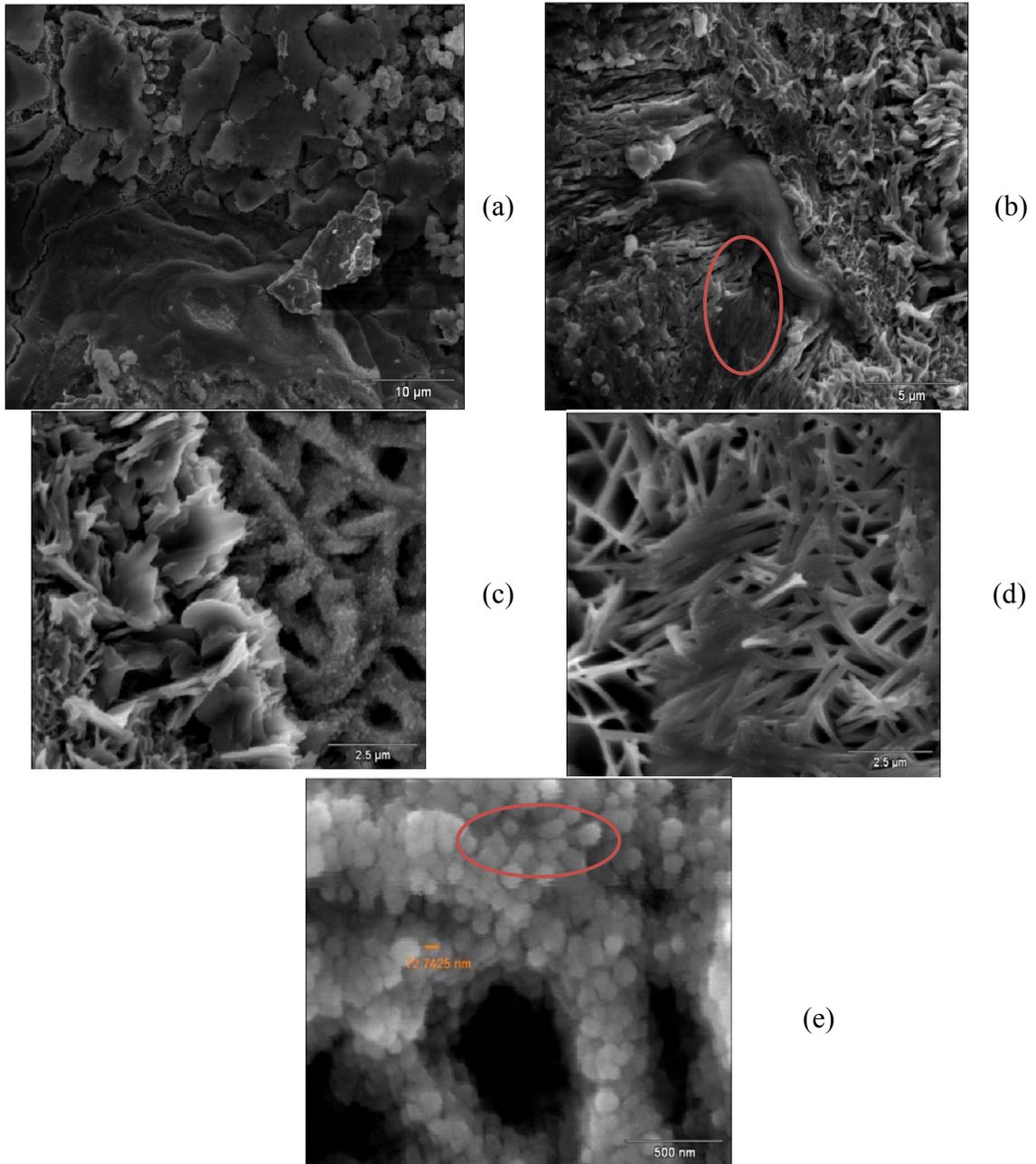


Figura 46. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la segunda semana de exposición en la zona atmosférica para acero microaleado (2). Donde: (a) 10 µm, (b) 5 µm, (c) y d) 2,5 µm, (e) 500 nm.

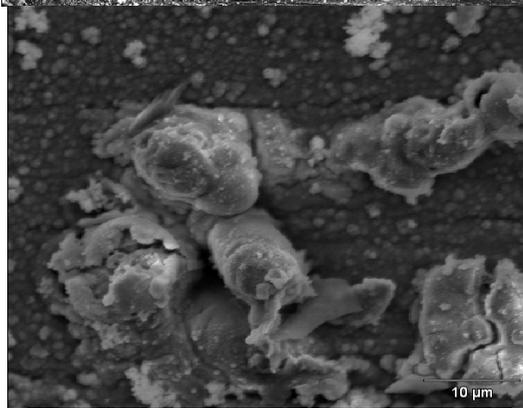
En la figura 46, se presentan de forma más resaltante las morfologías identificadas anteriormente, se puede inferir cómo se forman las estructuras por las observaciones realizadas. La figura 46 (a), muestra una película casi continua en cierto punto, pero se puede apreciar que la capa formada es destruida ya sea por el crecimiento de óxido debajo de la misma o por agentes externos, lo cual evidencia su fragilidad. En la figura 46 (b) se encuentran dos morfologías distinguidas claramente una de la otra. La de aspecto de superficie lisa se forma por la unión de los cristales de las dendritas, que en la figura 46 (e), se puede visualizar como se funden unas con otras, estas dendritas que se observan en esta figura, son diferentes a las observadas en anteriores micrografías. Detrás de las mismas se puede observar una estructura más compleja y estas ramificaciones formadas en la parte superior tienden a alisarse y se van uniendo unas con otras. Esta unión también es observada en la figura 46 (b). En la figura 46 (c) se pueden observar especies de dendritas formadas con muchas clases de globos. Se puede decir por la figura 46 (d) que estos pequeños globos son las mismas espigas o cristales observados en las dendritas que al transcurrir el tiempo y por procesos de nucleación van creciendo, ensanchándose y se aprisionan unos con otros, formando una estructura más rígida. Lo que observamos en la punta de las dendritas, son las puntas de los núcleos que dan apariencia de pequeños globos como se observa en la figura 46 (d). De sólo haber observado, esta micrografía en la parte que presenta la morfología globular, podría haberse fácilmente interpretado un resultado erróneo en cuanto a la dimensionalidad del crecimiento de estos núcleos y relacionarse con otro tipo de óxido de naturaleza química diferente. Gracias a la cinética realizada y al detalle marcado en la micrografía, es fácil darse cuenta que es el mismo proceso de nucleación en cuanto a la dimensionalidad de crecimiento bidimensional.

En la figura 46 (a), a pesar de estar formada una película casi continua no se aprecia que tenga una tendencia estable debido a las irregularidades observadas. Estas irregularidades pueden venir dadas como se observa en las 46 (b) y 46 (c) por la

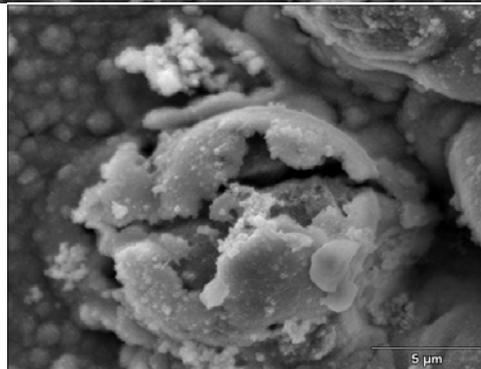
formación de la película en la superficie de los óxidos con diferentes morfologías, haciendo esta última capa formada más débil y sufrir agrietamientos en estas muestras bajo las condiciones expuestas, como podrá observarse más adelante en la figura 49 (b).



(a)



(b)

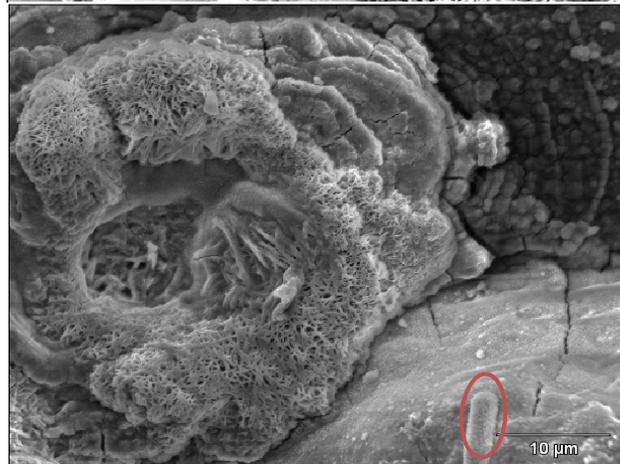


(c)

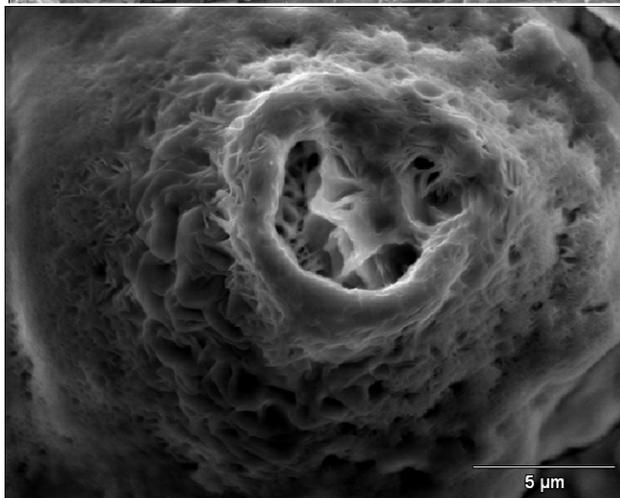
Figura 47. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la tercera semana de exposición en la zona atmosférica para acero microaleado (2). Donde: (a) 50 μm, (b) 10 μm, (c) 5 μm.



(a)

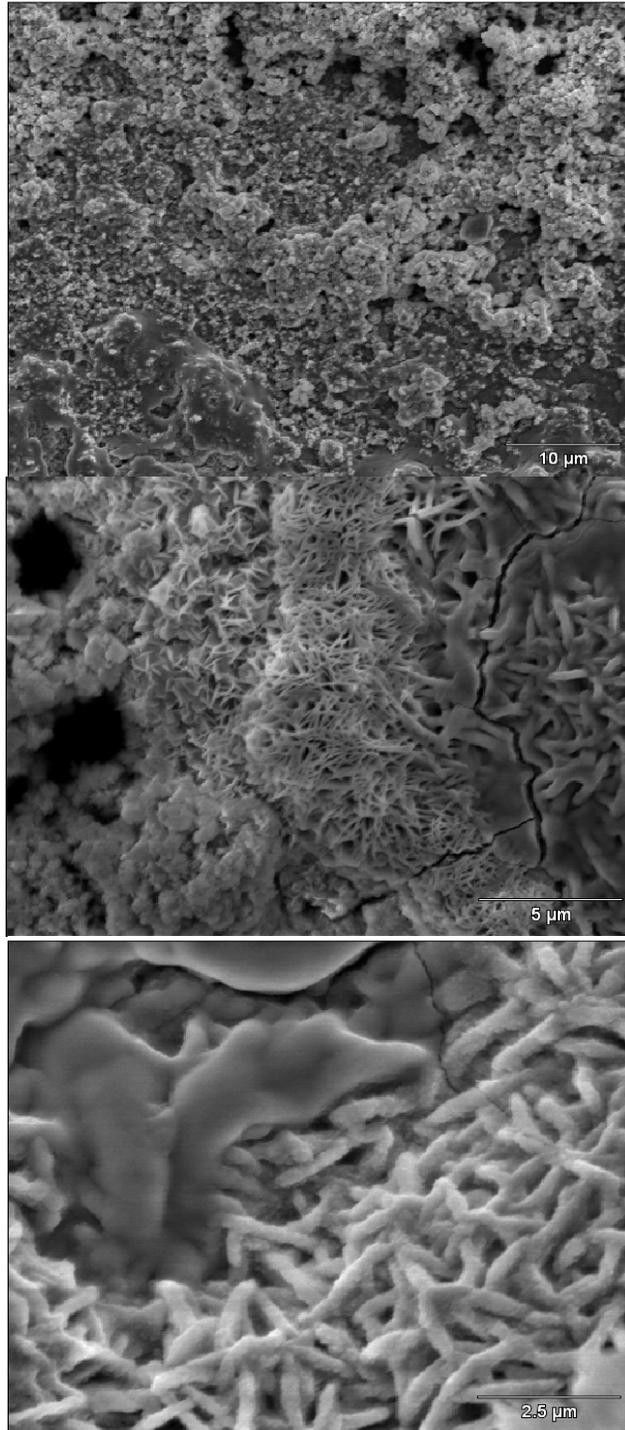


(b)



(c)

Figura 48. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la cuarta semana de exposición en la zona atmosférica para acero microaleado (2). Donde: (a) 25  $\mu\text{m}$ , (b) 10  $\mu\text{m}$ , (c) 5  $\mu\text{m}$ .

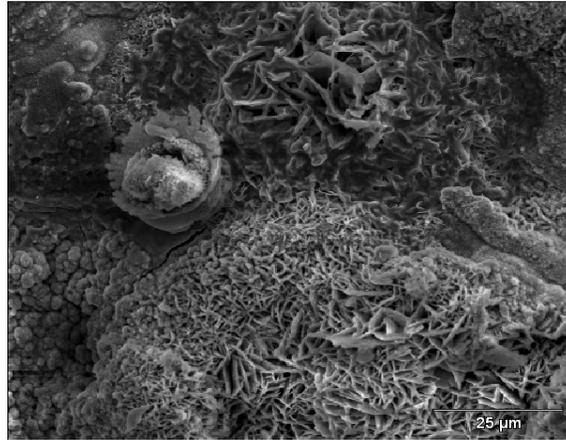


(a)

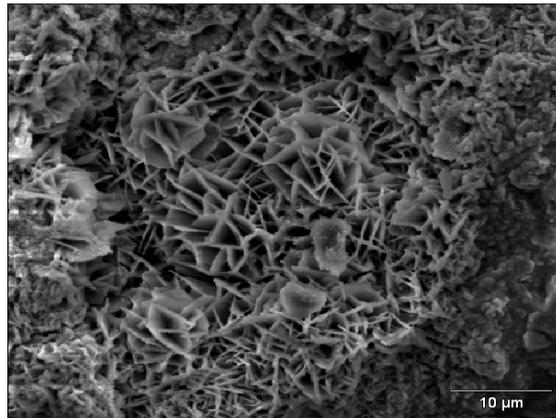
(b)

(c)

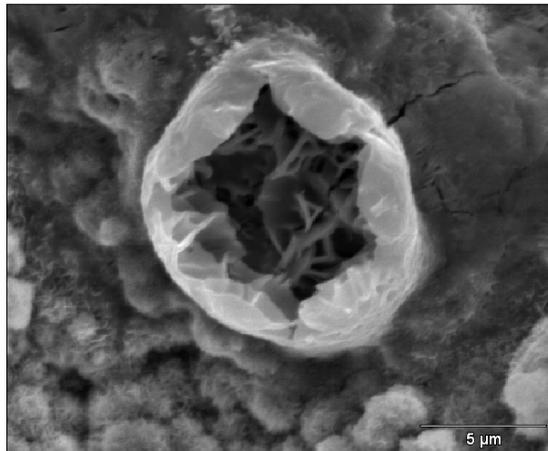
Figura 49. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la quinta semana de exposición en la zona atmosférica para acero microaleado (2). Donde: (a) 10 μm, (b) 5 μm, (c) 2,5 μm.



(a)

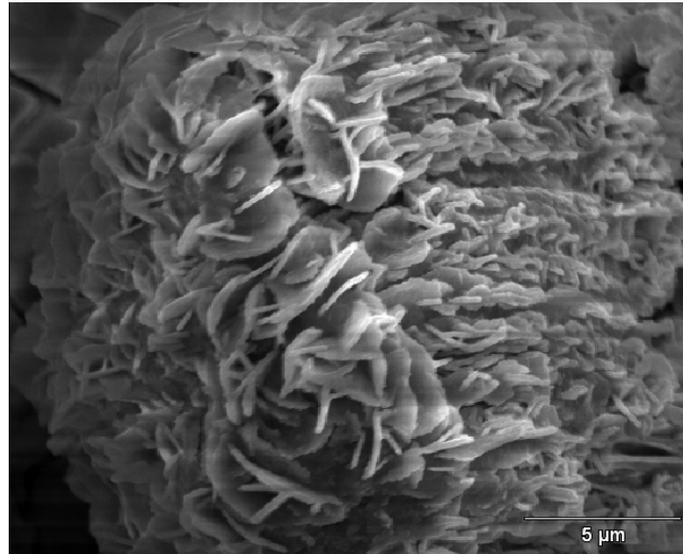


(b)



(c)

Figura 50. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la sexta semana de exposición en la zona atmosférica para acero microaleado (2). Donde: (a) 25 μm, (b) 10 μm, (c) 5 μm.



3RA

Figura 51. Micrografía electrónica de barrido correspondiente a la tercera semana de exposición en la zona atmosférica para acero microaleado (2). Donde: (3RA) 5  $\mu\text{m}$ .

Para las figuras 47-50, se evidencia a través de las micrografía una morfología más compleja e irregular, formaciones de ampollas de corrosión y la mezcla de óxidos de diferentes morfologías con contaminantes orgánicos del sitio de exposición, figura 43 (b), así como también la capa de óxido es mucho más compacta que para las muestras con menos tiempo de exposición, en muchas muestras se observan grietas en la película. En la figura 50 (c), se muestra una ampolla formando especie de una torre hueca. En estudios realizados se ha determinado que estas torres huecas, y perpendiculares, son ocasionadas por los iones cloruro (26). El hecho de que la película sea más compacta y cerrada con grietas y ampollas es determinante en el proceso de picaduras en el acero ya que crea aireación diferencial del área del metal expuesta, creándose diferencias de potencial y por ende la corrosión del mismo.

La figura 51 se puede comparar con las figuras 45 (a) y 50 (c), observándose el desarrollo de la capa de óxido originada en la superficie de las muestras de acero microaleado (2) expuestas en la zona atmosférica, La evolución de la morfología de

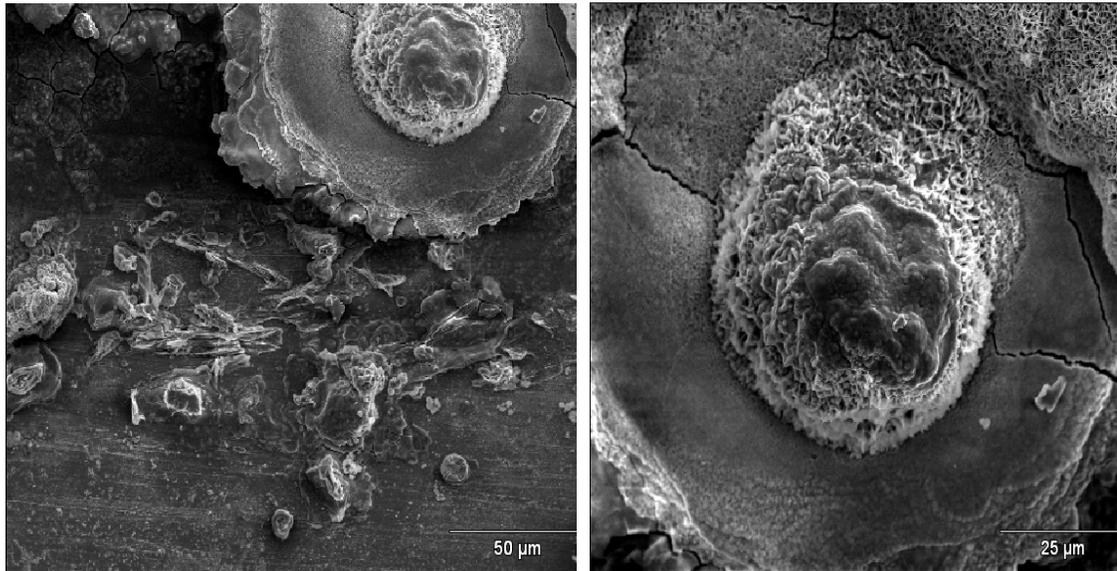
la capa óxido en esta zona es más drástica, las estructuras de óxido ya son más complejas pareciéndose a bolas de algodón, figura 45 (a), luego a las tres semanas figura 51 la morfología es más compleja pareciéndose a hojuelas de maíz y entrecruzando unas con otras conservando cierto orden. Para la figura 50 (c), se aprecia una ampolla abierta y en su base se puede apreciar una especie de sellado del óxido irregular. A su vez en otra zona en la figura 50 (c), se observa crecimiento de nuevo óxido sobre la capa de óxido presente.

En comparación con la figura 41 se puede notar que sólo en la primera semana de exposición atmosférica tiene cierto parecido en cuanto a la morfología que presentan las probetas de acero microaleado (2). Para las demás semanas la morfología de los óxidos es bastante diferente, lo que puede sugerir distintas formaciones de óxidos. Complementando con las observaciones de campo, la capa de óxido formada en las muestras de la zona de inmersión presentaban una película de óxido más gruesa y menos rígida.

### 3.5. Muestras de acero microaleado (2) expuestas en la zona de salpicado

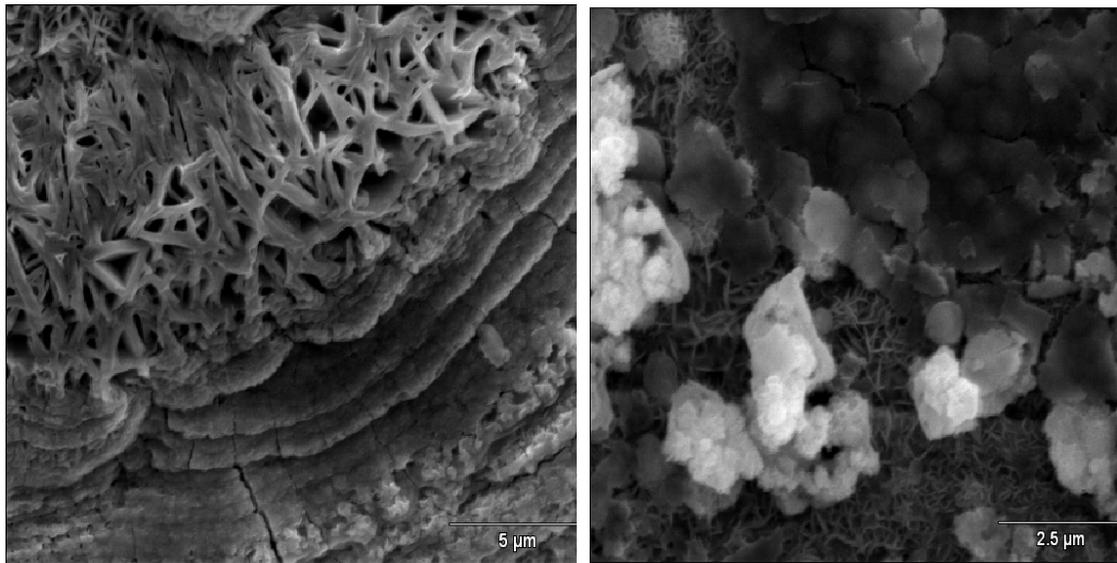
En la primera semana de exposición en la zona de salpicado se observa la diferencia entre el inicio de exposición con respecto a las otras zonas. Esta es la zona que a una semana de exposición presenta mayor variedad de morfologías en la capa óxido, incluyendo la formación de ampollas que se observaron en las muestras de exposición atmosférica, ya a partir de la tercera semana, y en las muestras en la zona de inmersión no se llegaron a observar con 6 semanas de exposición para el acero microaleado 1, con 5 semanas para el acero microaleado 2. Pero en la zona de inmersión era de esperarse por la concentración de oxígeno. El oxígeno está disuelto en el agua de mar y ésta atraviesa la capa de óxido, pero lo hace de forma uniforme a diferencia de las muestras expuestas en la superficie.

El ión cloruro presente en el medio ataca de manera muy agresiva la superficie de las probetas, sumado a los motivos expuestos del oxígeno presente, aireación, temperatura, partículas presentes en la atmósfera y agua de mar además de la erosión ocasionada en cierto grado por la salpicadura intermitente que hacen a esta zona la más agresiva de las estudiadas en el presente trabajo. Los resultados demuestran y sustentan lo esperado, ya que en esta zona se manejan muchas variables. También se hace objeto de un estudio más complicado y esto a pesar de que el oleaje no fue constantemente intenso debido a la ubicación geográfica de los bastidores, lo que nos permite inferir que de estar ubicada la estación de ensayos de corrosión en mar abierto, el daño ocasionado a las muestras de acero microaleado al niobio sería mucho mayor a las mismas semanas de exposición.



(a)

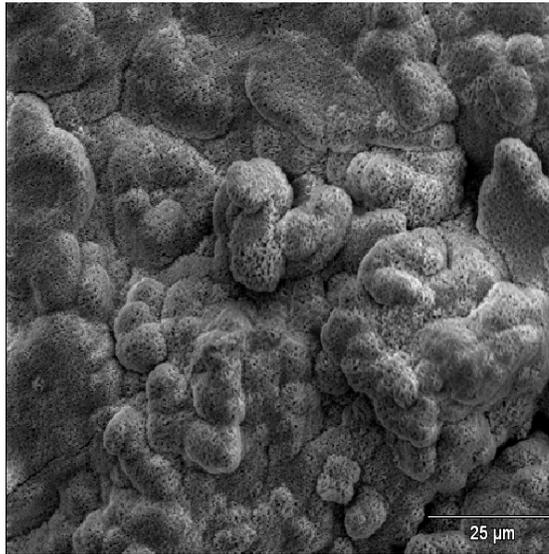
(b)



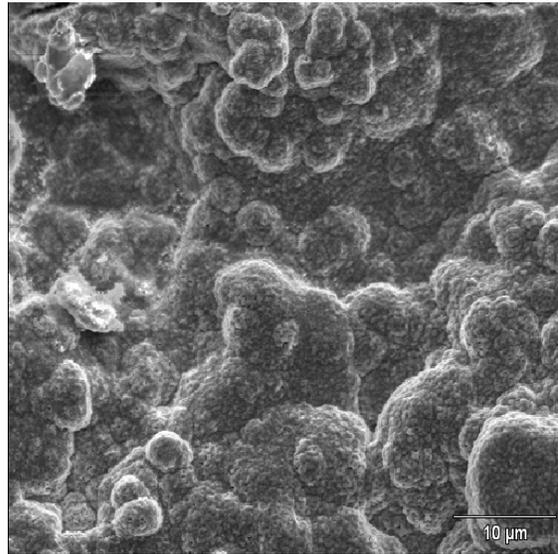
(c)

(d)

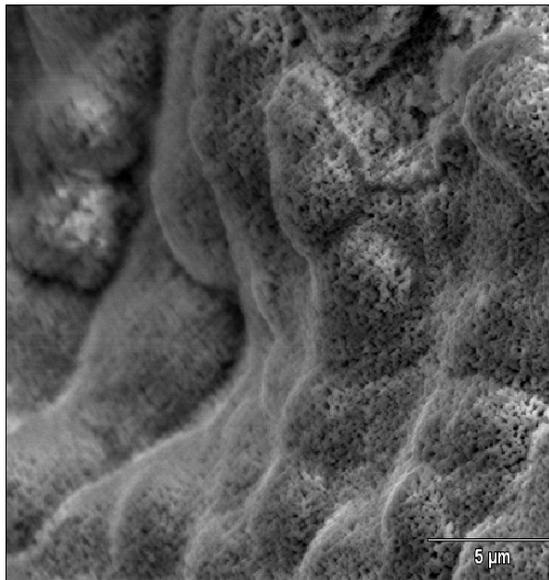
Figura 52. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la primera semana de exposición en la zona salpicado para acero microaleado (2). Donde: (a) 50 μm, (b) 25 μm, (c) 5 μm, (d) 2,5 μm.



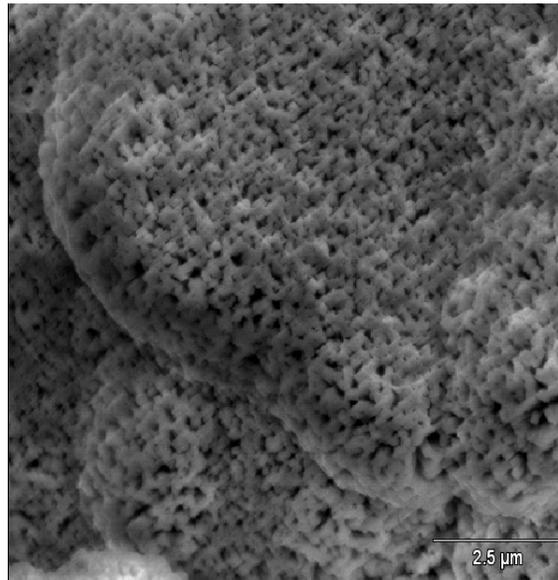
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 53. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la segunda semana de exposición en la zona salpicado para acero microaleado (2). Donde: (a) 25  $\mu\text{m}$ , (b) 10  $\mu\text{m}$ , (c) 5  $\mu\text{m}$ , (d) 2,5  $\mu\text{m}$ .

La morfología observada en la figura 53, principalmente se visualiza en las micrografías obtenidas para muestras de óxido antes de la formación de una película oscura y más compacta de aspecto liso, como se ha observado en micrografías anteriores. En este caso, se puede notar que las irregularidades son muy prominentes, lo que reduce la probabilidad de la formación efectiva de la película de pasivación.

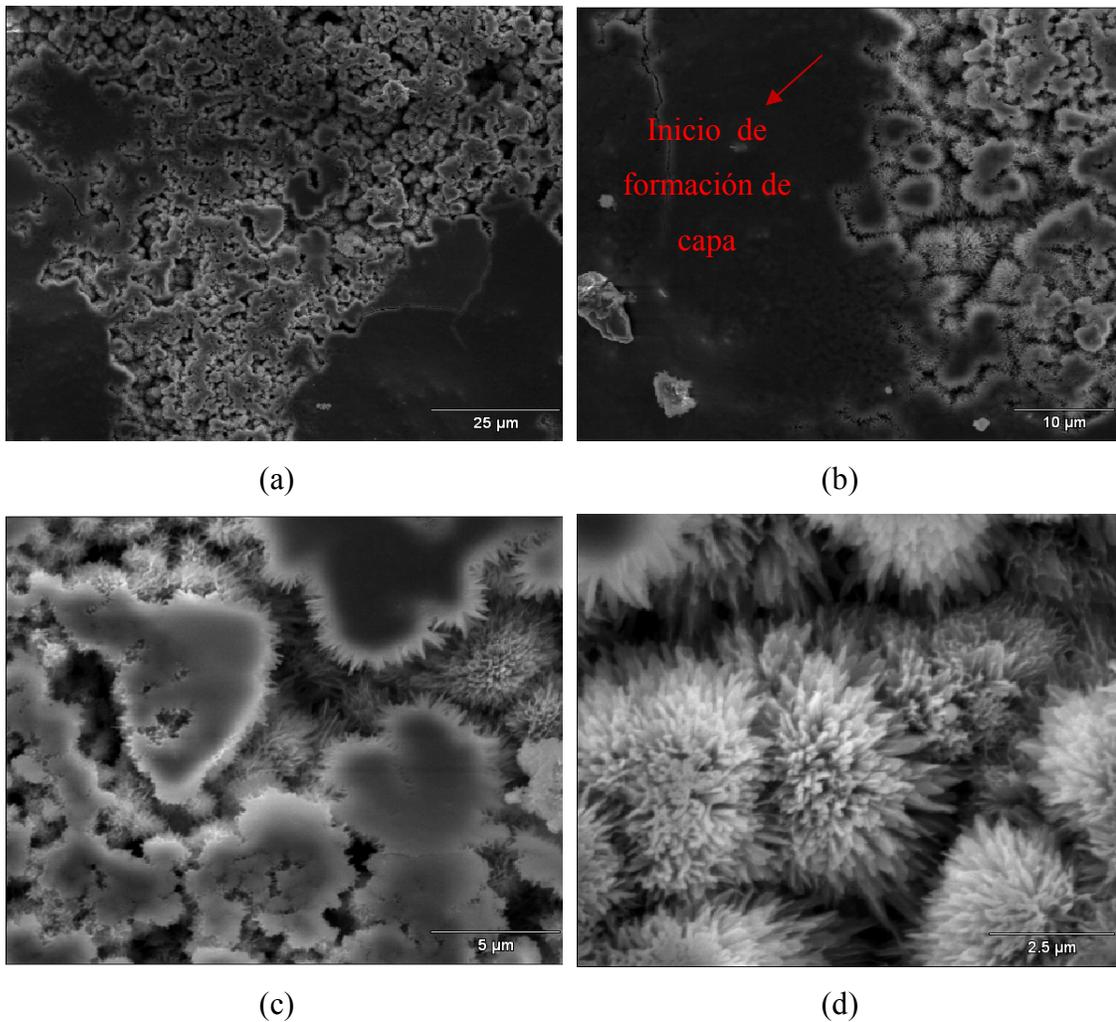
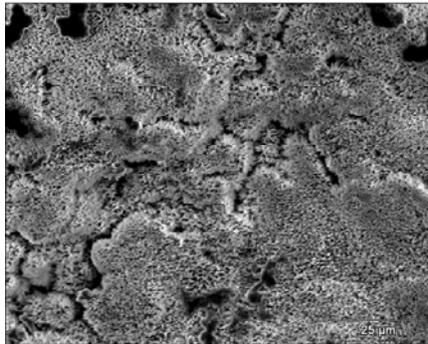


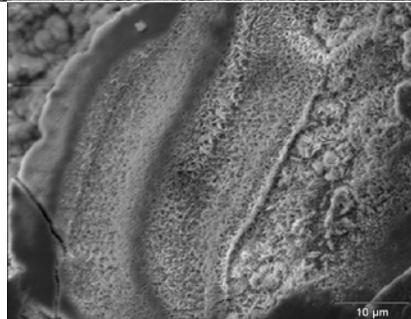
Figura 54. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la tercera semana de exposición en la zona salpicado para acero microaleado (2). Donde: (a) 25  $\mu\text{m}$ , (b) 10  $\mu\text{m}$ , (c) 5  $\mu\text{m}$ , (d) 2,5  $\mu\text{m}$ .

En este punto de ataque observado en la figura 54, la morfología de la capa de óxido es propicia para la formación de la película protectora, se puede observar el

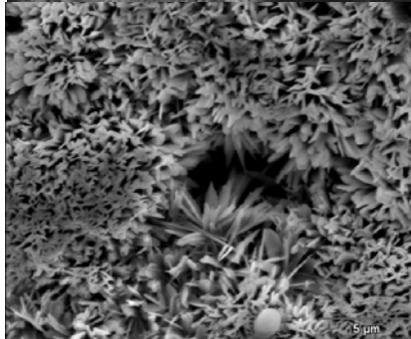
sellado de los óxidos por esta película dejando oxígeno retenido en un periodo de tiempo mayor, aunque la capa en este punto no es completamente continua, más adelante se podrá observar que el crecimiento de óxido, en este tipo de acero, no llega a formar una película continua, lo cual es menos conveniente a que no se formara, debido a que la discontinuidad crea una diferencia de potencial entre el área con la película formada y la descubierta, habrá además una diferencia en la distribución del oxígeno atrapado que también genera muchas micro celdas, siendo posibles puntos de picaduras y aumento en la rapidez de corrosión del acero microaleado.



(a)



(b)



(c)

Figura 55. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la cuarta semana de exposición en la zona salpicado para acero microaleado (2). Donde: (a) 25  $\mu\text{m}$ , (b) 10  $\mu\text{m}$ , (c) 5  $\mu\text{m}$ .

Se puede apreciar en la figura 56 el crecimiento del óxido en el punto donde la superficie tiende a ser levemente regular y con espacios considerables entre los cristales de óxidos formados. Esta forma de agrupamiento es negativa ya que puede propiciar el rompimiento de la película de pasivación. El oxígeno atraviesa con mayor facilidad este tipo de óxido y esto a la vez acelera el crecimiento de óxido sobre óxido de manera discontinua en el área de la muestra formando irregularidades en la morfología y en las ampollas.

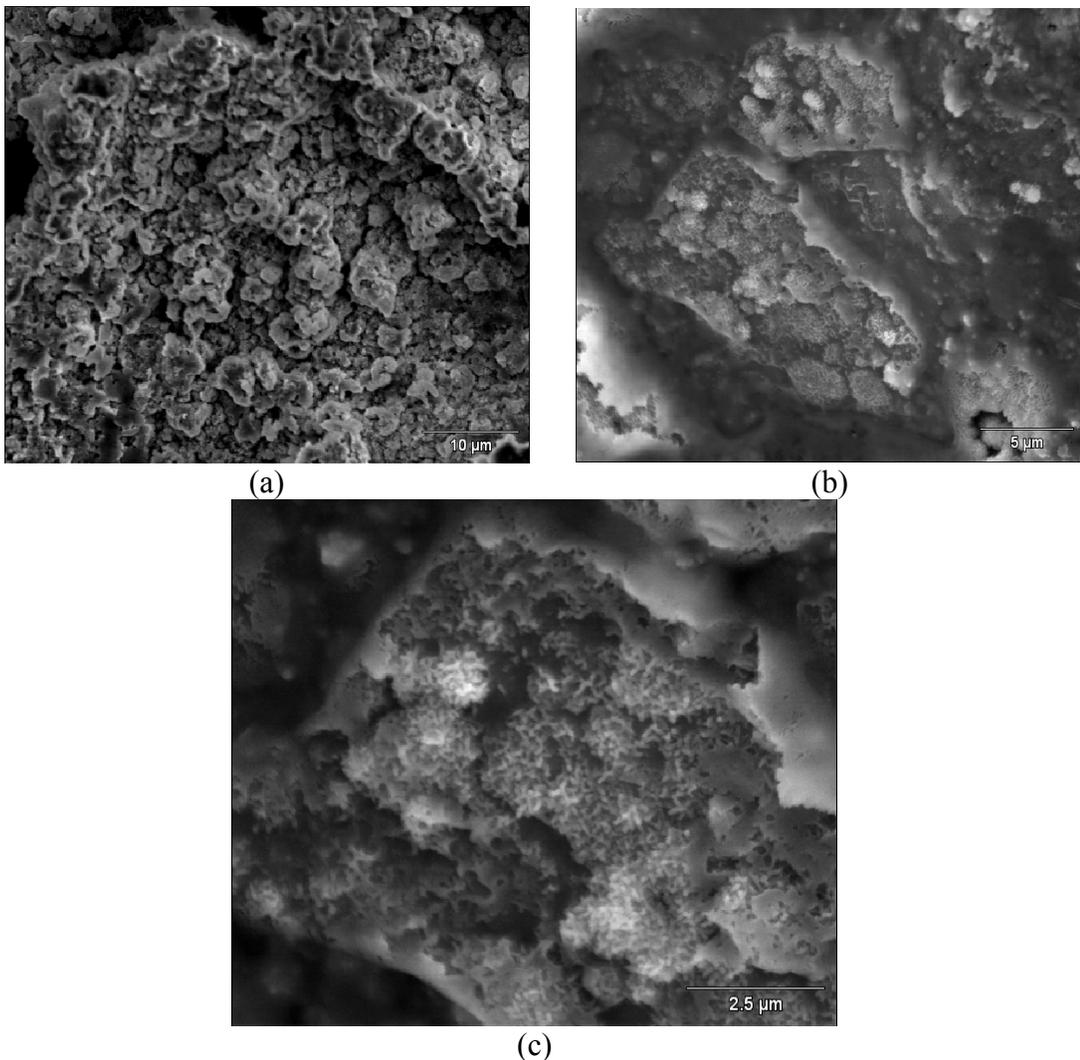


Figura 56. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la quinta semana de exposición en la zona salpicado para acero microaleado (2). Donde: (a) 10  $\mu\text{m}$ , (b) 5  $\mu\text{m}$ , (c) 2,5  $\mu\text{m}$ .

En La figura 54 se puede observar la formación no continua de la película de pasivación, en tal caso no se puede hablar de pasividad. Esto puede deberse a la irregularidad de la capa de óxido formada y su estabilidad por la naturaleza química del óxido. Sin embargo, en la figura 56 (b) y 56 (c) el análisis por MEB revela una morfología de la capa con forma de ruptura. Cabe mencionar y resaltar que esta capa se rompe sin haberse formado uniformemente y de manera continua, esto de acuerdo a los análisis potencioestáticos de la curva de Tafel, que muestra el comportamiento del metal frente a los iones cloruro. El óxido creciente debajo de la película, la empuja fracturándola, dejando al descubierto el óxido en crecimiento y las notables irregularidades emergidas.

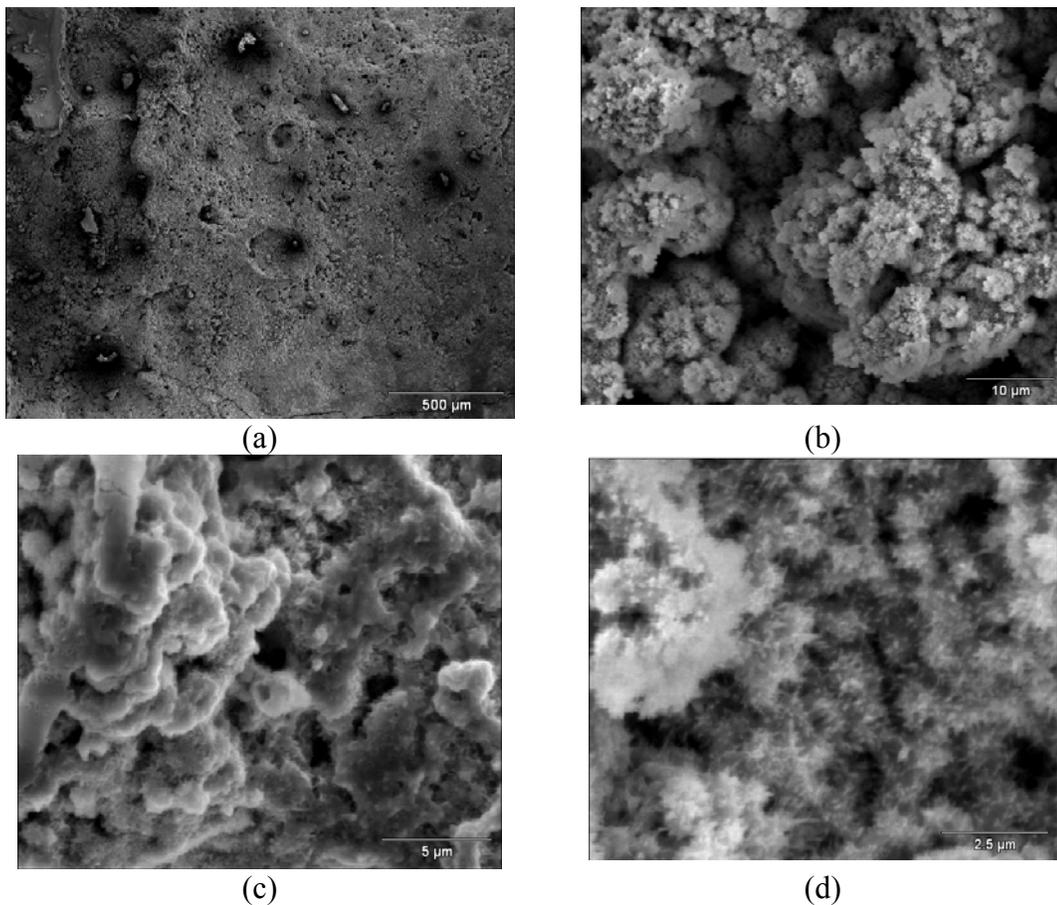
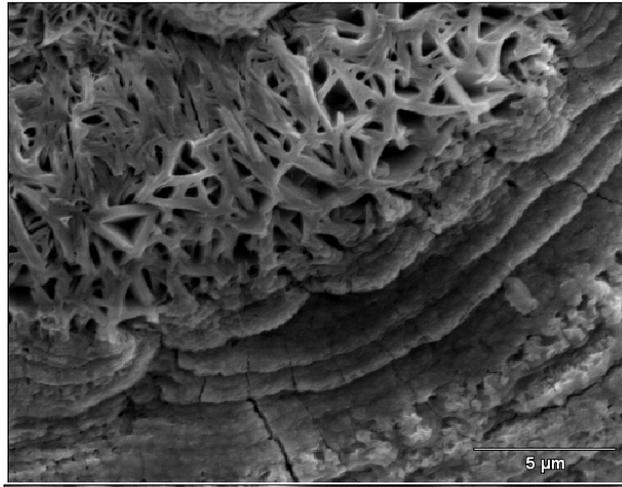
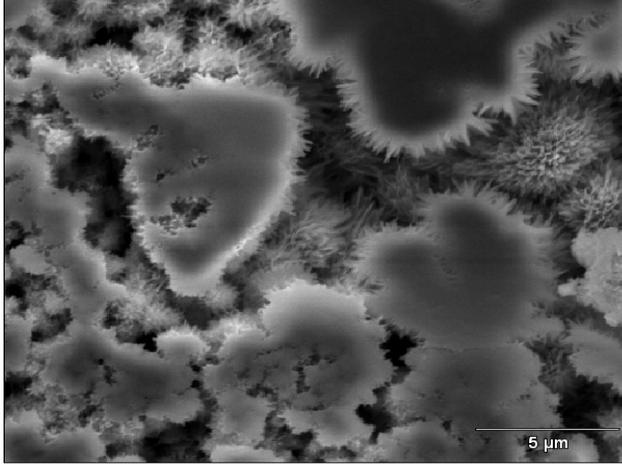


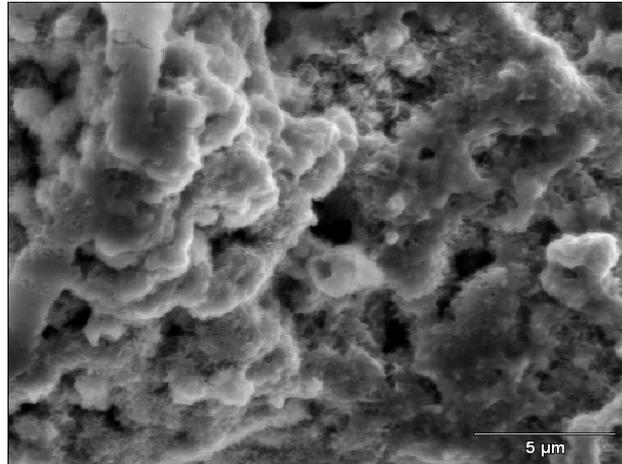
Figura 57. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la sexta semana de exposición en la zona salpicado para acero microaleado (2). Donde: (a) 500  $\mu\text{m}$ , (b) 10  $\mu\text{m}$ , (c) 5  $\mu\text{m}$ , (d) 2,5  $\mu\text{m}$ .



1RS



3RS



6RS

Figura 58. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a diferentes tiempos de exposición en la zona de salpicado para acero microaleado (2). Donde: 1RS corresponde a una semana de exposición, 3RS a tres semanas y 6RS a seis semanas de exposición.

En los cambios morfológicos observados en las micrografías, a través del tiempo de exposición en la cinética planteada para el estudio de la ruptura de la película de pasivación, se puede notar como se hace irregular la morfología de la capa de óxido, haciéndose cada vez más heterogénea y como van cambiando los cristales de lepicrocite de formas alargadas a globulares y se funden posteriormente unas con otras para formar estructuras más grandes y complejas, así como también, creando nuevas capas de óxido que se prestan para la formación de otras capas de óxido sobre las iniciales y con el tiempo el oxígeno atrapado durante la formación de estas capas y en constante reacción con el metal, forman más productos de corrosión dando lugar al creciendo de la capa de óxido en ambas caras.

Cuando los cristales de óxido presentes en las dendritas están alargadas y se funden, forman una capa. Cuando son globulares y se funden forman estructuras con grandes porosidades parecidas a panales de abejas en el centro de la ampolla. Esto puede ser debido a que al producirse la capa con la fusión de los cristales alargados, debajo de la capa siguen reaccionando cristales de óxido en menor presencia de oxígeno. Este óxido sigue desarrollándose hasta romper las capas formadas sobre él, al esto pasar, el desarrollo de la ampolla de corrosión es más agresivo indicando el aumento de la velocidad de corrosión al crearse una mayor área de diferencias de potencial.

En la figura 58 se pueden resumir los cambios planteados, observándose la evolución de la película de óxido en el tiempo para las muestras expuestas en la zona de salpicado. Las diferentes semanas de exposición presenta una morfología distinta, sin embargo se puede encontrar relación con las micrografías obtenidas para las muestras en las otras zonas de exposición.

### 3.6. Análisis de composición química de los aceros microaleados al niobio 1 y 2 mediante (EDS)

De acuerdo a la norma venezolana COVENIN 803-89 (28) aceros. Definiciones y clasificación, sección 3.1.12.1 y sección 4.4.1 estos aceros microaleados (HSLA) caen en la clasificación de aceros especiales. De acuerdo a las normas ASTM G101 2004 (29) y ASTM A242- 242M 2005 (30), las cuales se relacionan con la resistencia a la corrosión atmosférica de este metal, o metal similar de acuerdo a su composición química y la otra relacionada con las especificaciones estándar para un acero (HSLA). Se puede decir que el acero microaleado (2) entra en los límites de tolerancia de los requerimientos en la composición química para un acero HSLA. Excepto en un detalle muy importante, la composición en masa de N es alta, excede por aproximadamente 0,04% de composición en masa, superando el límite máximo como puede observarse en la tabla 2.

Tabla 2. Composición de aceros microaleados al niobio (1) y (2) realizado por EDX.

<b>Porcentaje en masa</b>		
<b>Elemento</b>	<b>Acero microaleado (1)</b>	<b>Acero microaleado (2)</b>
Mg	0,48	0,01
N	-	0,19
Al	0,36	0,14
Si	0,37	0,31
Ca	0,01	0,03
V	0,07	0,03
Cr	0,03	0,41
Mn	1,02	0,65
Fe	96,97	97,16
Ni	-	0,21
Cu	0,01	0,33
Nb	0,69	0,48
S	-	0,04

El nitrógeno en muy pequeñas cantidades aumenta la dureza y resistencia de los aceros, pero en porcentajes apreciables tiene una influencia muy nociva, haciéndolos duros y quebradizos, o frágiles. La ventaja, se podría decir es que se trata de mantener un equilibrio con la adición de Nb. Al nitrógeno tener una acción aleante similar a la producida por carbono, pero mucho mejor al proporcionar dureza, de acuerdo a la norma ASTM A242- 242M 2005, este acero no sería un acero microaleado. Sin embargo, de acuerdo a las especificaciones de ensayos físicos del acero y en todo el resto de la composición química por las normas ya mencionadas, se podría decir que es un acero microaleado, con la excepción del excedente en el porcentaje de N. Esto es una eventualidad, ya que de hecho, es un acero microaleado nuevo, con el propósito de resistencia a la corrosión atmosférica que se está produciendo en Venezuela. La diferencia que se presenta de acuerdo a los análisis realizados por EDS es en el contenido de Mn y Cu para la muestra de acero microaleado (1), que sobrepasa el límite máximo en cuanto a la cantidad de composición en Mn y queda muy por debajo con el requerimiento de Cu. De acuerdo a la norma de clasificación AISI 1967-40 2007 para aceros HSLA donde se clasifican en tres grupos, el acero microaleado (1) pertenece al grupo A, aceros normalizados de alto límite elástico. El acero microaleado (2) pertenece al grupo B, aceros normalizados resistentes a la corrosión atmosférica, estos son cuatro veces más resistentes que los aceros al carbono, y el ASTM 242 que es uno de los más empleados de este grupo.

Es de resaltar que las muestras de acero entregadas fueron dadas bajo la calificación de acero ASTM A572 Gr.50, un acero estructural utilizado para plataformas marinas. Tratado en este trabajo como acero microaleado al niobio 1 (AMNb 1) y el acero microaleado al niobio 2 (AMNb 2) fue entregado bajo la calificación de un acero ASTM A242, el cual SIDOR comercializa como un acero resistente a la corrosión, estos son aceros de buena calidad para la construcción de grandes estructuras metálicas por su gran resistencia y baja aleación (HSLA). Ambos

aceros tratados en esta investigación son microaleados de acuerdo a la compañía que lo suministra y el AMNb 2 es resistente a la corrosión.

### 3.7. Análisis de composición química mediante EDS de algunos productos de corrosión encontrados en los aceros microaleados al niobio expuestos en una atmósfera rural-marina de acuerdo a las normas G50-76

De acuerdo a la figura 59, que muestra la morfología de la película de óxido formada para la una muestra de acero microaleado 2 a la tercera semana de exposición en la zona de inmersión, se asocia con la morfología de la lepidocrocita y además por el análisis de composición química hecha por EDS, muestra elementos como el cloro que es un agente principal en la formación de lepidocrocita y también está presente el oxígeno y el hierro. Sabiendo que la lepidocrocita está constituida por átomos de hierro, oxígeno y hidrogeno. Así como es observable en la tabla 3 la presencia de átomos de azufre que podrían estar formando o iniciando la formación de otro tipo de óxido y precipitando en la superficie del óxido de lepidocrocita, haciéndolo crecer.

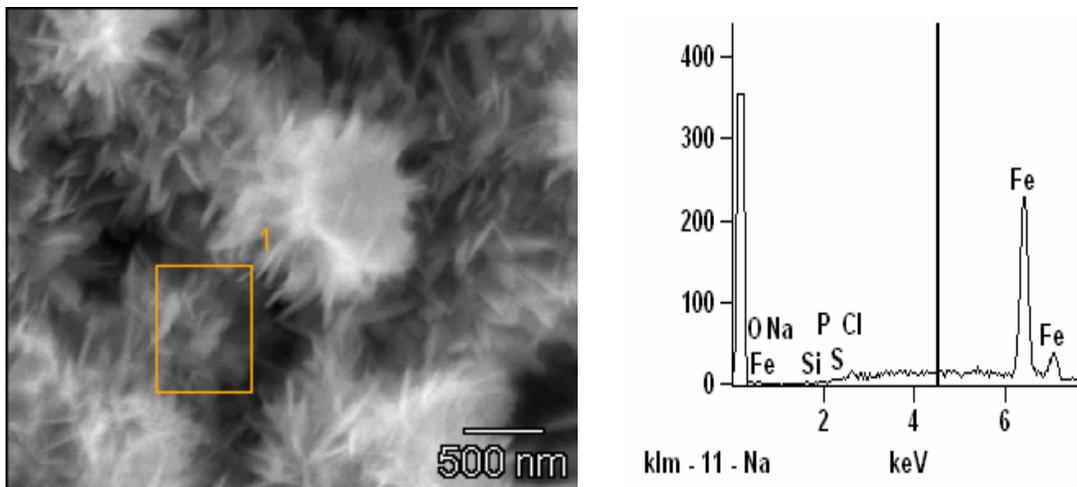


Figura 59. Micrografía electrónica de barrido correspondientes a la tercera semana de exposición en la zona de inmersión para el acero microaleado (2) con patrón de microanálisis por EDS en la zona marcadas.

Tabla 3. Composición química del área marcada de la película de óxido del acero microaleado (2) para la tercera semana de exposición en la zona de inmersión.

Elemento	Porcentaje en masa
Na	0,00
Si	0,00
O	0,58
P	0,00
S	0,01
Cl	0,23
Fe	99,16

La desventaja de este método es que sólo nos permite saber que átomos están presentes en la muestra analizada a excepción del hidrógeno. Por este motivo, sólo se usará para tener una idea en la identificación de los posibles óxidos presentes en la superficie de la muestra a través de DRX.

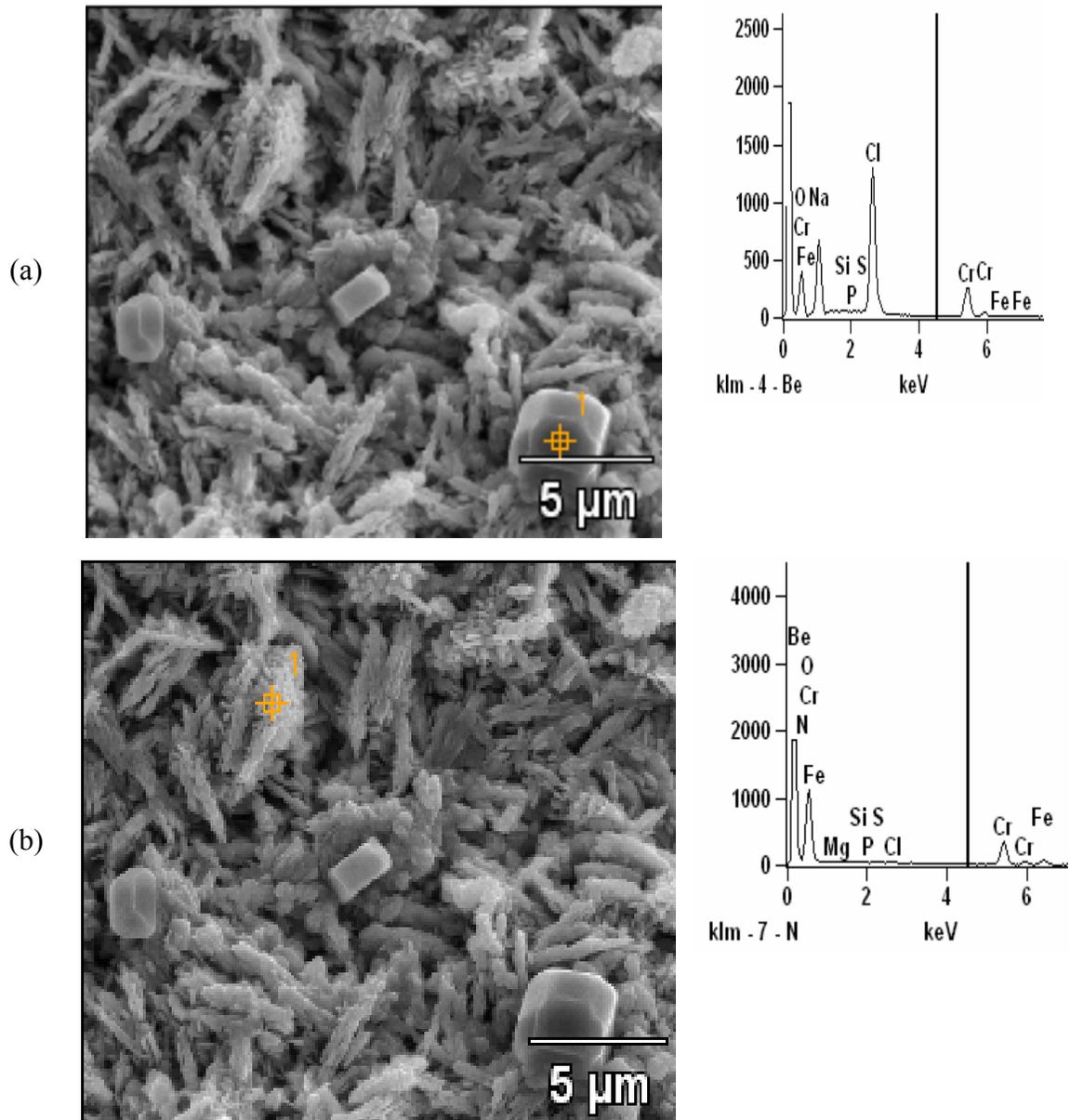


Figura 60. Micrografías electrónicas de barrido correspondientes a la quinta semana de exposición en la zona de inmersión para acero microaleado (1) ambas con patrón de microanálisis por EDS en las zonas marcadas.

En la figura 61 (a) en la zona marcada para el análisis por EDS se aprecia cristal con una morfología muy bien definida, y de acuerdo al análisis realizado por EDS, mostrado en la tabla 4. Se puede notar que la composición del material, en porcentaje

de masa, son prácticamente mayoritarios los átomos de Na, Cl y O. También están presentes pero en menor proporción el Fe y el Si.

Tabla 4. Composición química del área marcada de la película de óxido del acero microaleado (1) para la quinta semana de exposición en la zona de inmersión.

Elemento	Porcentaje en masa para (a)	Porcentaje en masa para (b)
Mg	-	1,68
Na	17,59	-
Si	0,35	2,23
P	0,00	0,00
N	-	0,00
O	32,26	0,00
S	0,00	2,31
Cl	48,92	4,02
Fe	0,88	89,76

En la tabla 4 se presenta la composición química de dos diferentes morfologías resaltantes mostradas en la figura 61. Es de interés la diferencia de composición en las diferentes zonas, a pesar que estos datos obtenidos mediante esta técnica de EDS sólo sirvieron para un apoyo de forma cualitativa de la composición en masa del óxido. El estudio es relevante, ya que permite tener una mejor idea al buscar en la base de datos del programa para la identificación de los patrones de EDX. En tabla 4, se pueden observar los porcentajes en masa de Na y Cl en la parte estudiada en la figura 61 (a) a diferencia de los que se muestran en la tabla para la parte (b). En la parte (b) se puede notar un alto contenido en hierro, así como también se observa la ausencia relativa de átomos de oxígeno. Así como también se puede observar que no se registró P, N, O y Na para la sección (b), mientras que para la sección (a) no se registró Mg, P, N, S y el porcentaje en hierro fue bastante bajo.

#### 4. ANÁLISIS Y CARACTERIZACIÓN POR DRX DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN ENCONTRADOS EN LOS ACEROS MICROALEADOS AL NIOBIO EXPUESTOS EN UNA ATMÓSFERA RURAL-MARINA

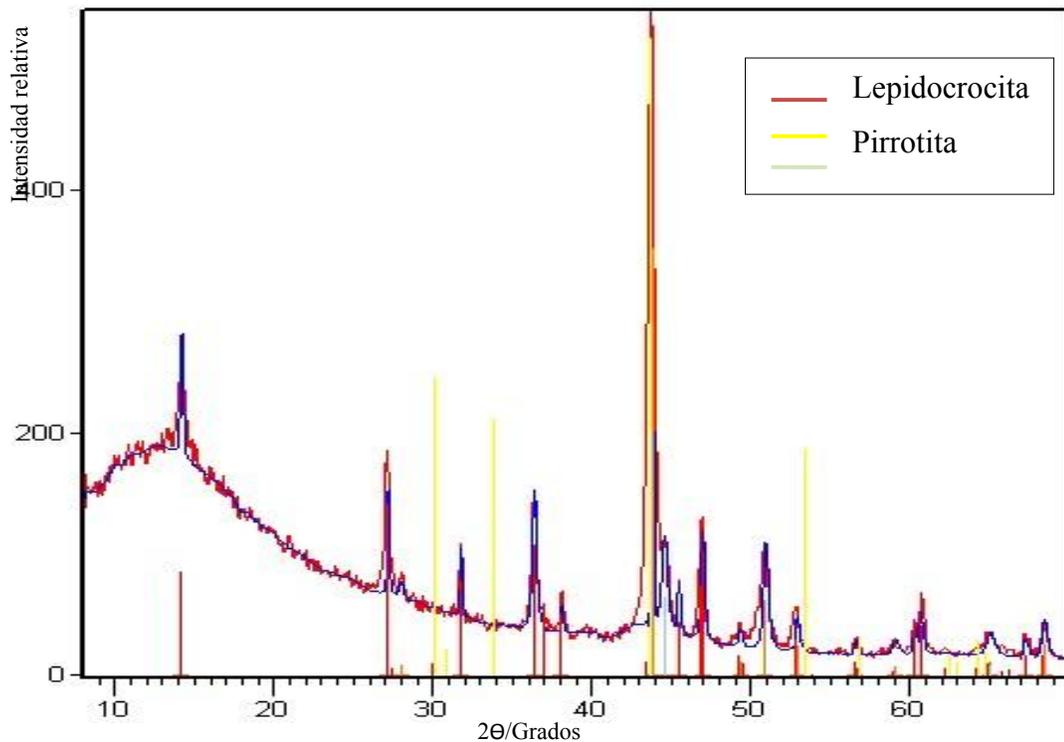


Figura 61. Diffractograma de óxidos encontrados en la probeta de acero microaleado (2) correspondientes a la primera semana de exposición en la zona de inmersión.

El patrón de difracción de rayos-X de la película de óxido obtenida en las diferentes zonas de exposición atmosférica planteada, a diferentes tiempos de muestreo, se muestran en la figura 62. Los picos bien definidos e intensos que se observan en el difractograma, sugieren una cristalinidad de las fases de óxido de hierro y del sulfuro de hierro. Adicionalmente, la calidad del difractograma obtenido demuestra la eficiencia del método de exposición según las normas ASTM G50-76 empleadas en el trabajo de campo para conseguir una aireación uniforme en las probetas de acero microaleado al niobio, con el propósito de que el muestreo sea representativo del área de la probeta y de la población de muestras.

El análisis cualitativo para la identificación de las fases cristalinas presentes en el patrón de difracción de la figura 62, se realizó identificando los picos más intensos para cada fase y normalizando las intensidades, luego de cada serie de asignación de las reflexiones. Se pueden observar las reflexiones y datos del análisis con los picos identificados en la tabla 5.

Tabla 5. Datos cristalográficos obtenidos del Difractograma (figura 62) para los óxidos encontrados en la muestra de acero microaleado (2) a una semana de exposición en la zona de inmersión (L= Lepidocrocita, P= Pirrotita, H= Halita).

Línea	2 $\theta$ obs.	d <sub>hkl</sub> obs.	hkl	Compuesto
1	14,193	6,240	200	L
2	27,165	3,283	210	L
3	27,956	3,192	206	P
4	31,752	2,818	200	H
5	36,356	2,471	301	L
6	38,075	2,363	111	L
7	43,778	2,068	-228	P
8	44,543	2,034	228	P
9	45,441	1,996	220	H
10	46,943	1,936	020	L
11	49,296	1,849	220	L
12	50,904	1,794	335	P
13	52,895	1,731	511	L
14	56,559	1,627	311	H
15	59,045	1,565	800	L
16	60,272	1,536	002	L
17	60,685	1,526	321	L
18	65,029	1,434	810	L
19	67,231	1,393	212	L
20	68,427	1,370	521	L

Para cada asignación completa de las reflexiones de cada fase fueron necesarios dos y hasta tres ciclos de normalización. La evaluación de los patrones de difracción de la zona de inmersión a una semana de exposición para los diferentes

aceros microaleados 1MI y 1RI reveló la presencia de una fase cristalina, más la formación de sulfuro de hierro y cloruro de sodio. La fase encontrada corresponde a la lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH), el compuesto de sulfuro de hierro identificado corresponde a la pirrotita ( $\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{0,95}$ ) y se identificó de igual forma la presencia de halita (NaCl). Para la quinta semana de exposición en la zona de inmersión 5RI, el patrón de difracción reveló la presencia de otra fase cristalina, identificada como akaganeita ( $\beta$ -FeOOH). En las muestras 1RS, 3MS, 5MS, 6MA se identificaron las mismas fases encontradas en la zona de inmersión, con la diferencia que fue pirrotita-4M, akaganeita-M y en la muestra 5MS, el patrón de difracción reveló la presencia de otra fase identificada como maghemita-C ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ver tabla B5 (Anexos).

Las fases tipo ( $\gamma$ -FeOOH) cristalizan en el sistema cristalino ortorrómbico, con un grupo espacial Bbmm [63]. Los parámetros de red en la celda unidad de esta fase en la muestra 1MI y 1RI fueron de  $a=12,52 \text{ \AA}$ ,  $b=3,87 \text{ \AA}$  y  $c=3,07 \text{ \AA}$  y el factor de ocupación se halló igual a cuatro (4). La fase tipo ( $\beta$ -FeOOH) cristaliza en el sistema cristalino monoclinico con grupo espacial I2/m [12] y parámetro de celda  $a=10,60 \text{ \AA}$ ;  $b=3,03 \text{ \AA}$ ,  $c=10,51 \text{ \AA}$  y ángulo beta ( $^\circ$ )= 90,24. El factor de ocupación encontrado para esta fase fue igual a (1). La pirrotita ( $\text{Fe}_{1,05}\text{S}_{0,95}$ ) encontrada en la muestra 1RI cristaliza en el sistema cristalino hexagonal, con un grupo espacial P63/mmc [194] con parámetros de celda  $b=3,43 \text{ \AA}$ ,  $c=5,79 \text{ \AA}$ , ángulo beta ( $^\circ$ )= 90 y ángulo gamma ( $^\circ$ )= 120. El factor de ocupación de esta fase resultó igual a (2). Las pirrotitas encontradas en las muestras 1MI, 1RS, 3MS, 5MS, 6MA cristalizan en el sistema cristalino monoclinico, con un grupo espacial C2/c [15] y parámetros de celda  $a=11,92 \text{ \AA}$ ,  $b=6,90 \text{ \AA}$ ,  $c=12,89 \text{ \AA}$ , ángulo alfa ( $^\circ$ )= 90 y beta ( $^\circ$ )= 117,16. Para la pirrotita el factor de ocupación resultó igual a (4). En la muestra 5MS también se halló presente la fase tipo ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la cual cristaliza en sistema cristalino cúbico, con un grupo espacial P4132 [213], con parámetro de celda  $a=8,35 \text{ \AA}$ . El factor de ocupación encontrado para esta fase fue igual a (10,67). Tal como se esperaba también se detectaron cristales de NaCl, los cuales cristalizan en un sistema cúbico,

siendo su grupo espacial Fm-3m [225], con parámetro de celda  $a = 5,64 \text{ \AA}$ . El factor de ocupación encontrado para esta fase fue igual a (4).

Durante el análisis del patrón de difracción, fueron identificadas las fases y los compuestos que se presentan en la tabla 6 con el programa X'Pert HighScore Plus (PW3212) versión 2.2a. Algoritmo que además realiza un ajuste mediante mínimos cuadrados de los datos experimentales en las ecuaciones de los diferentes sistemas cristalinos, determinando en conjunto parámetros, volumen, forma de la celda unidad y aparte suministra comentarios, referencias, confiabilidad para cada una de las posibles soluciones encontradas, es necesario resaltar que además posee una data en PDF considerablemente actual 2006.

La asignación final de las reflexiones observadas en el patrón de difracción (figura 61) a las fases y compuestos encontrados (tabla 6), obedeció al hecho de que los datos experimentales se ajustaron mejor a los datos cristalográficos reportados para cada una de las fases determinadas y compuestos hallados (34, 35, 37-52). Adicionalmente, nuestro análisis se fundamentó en que el análisis químico de espectroscopia de rayo-X por dispersión de energía previo, que reveló la presencia de los diferentes átomos y su proporción en masa, lo cual se confirma y soporta las fases y los compuestos identificados.

Una vez asignadas las reflexiones correspondientes para cada una de las fases presentes en el patrón de difracción, usando para la identificación de la fase ( $\gamma$ -FeOOH), ( $\beta$ -FeOOH) de la muestra 5RI, ( $\beta$ -FeOOH) de la muestra 1RS y ( $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) las tarjetas cristalográficas 00-044-1415, 01-080-1770, 00-042-1315 y 00-039-1346, mientras que para la identificación de la pirrotita de la muestra 1MI y las encontradas en el resto de las muestras. Se usó el patrón de referencia 01-075-0601 y 00-052-1516, la halite se identificó con la tarjeta cristalográfica 01-075-0306 (información referente en anexos). Quedaron sin identificar las siguientes distancias interplanares

al momento 2,03; 1,79 en los difractogramas 1MI y 1RI, las cuales les corresponden los ángulos 44,53 y 50,90; respectivamente. Estas reflexiones no identificadas, con las tarjetas cristalográficas para esas muestras se hallaron luego con otras muestras analizadas, dando la misma reflexiones con las distancias interplanares y ángulos iguales, éstas correspondieron a la pirrotita. Esto pudo deberse a que son muestras que poseen varios compuestos y cuando poseen pocos picos característicos de alguna especie se hace difícil su identificación. Lo que ayudó mucho en estos casos fue la cantidad de muestra analizada y la cinética empleada, que permitió realizar y encontrar difractogramas con una clase óxido al 100%, de hecho se identificaron dos tipos de óxidos al 100% siendo estos pirrotita y akaganeita como se puede observar en la siguiente tabla.

De acuerdo a la cinética planteada primero se forma Lepidocrocita. En Las muestras 1MI y 1RI, se observaron cristales de Halita (NaCl). La diferencia entre estas dos muestras es que ya para la muestra 1RI se había formado pirrotita bien definida y la lepidocrocita no tan definida como en la muestra 1MI, La muestra 1RI contiene algo de azufre de acuerdo a la composición química observada en la tabla 2. A partir de una semana de exposición, se puede notar la formación de pirrotita en las del AMNb 2, relación observada en la tabla 6. Estas formaciones de pirrotita en el AMNb 2 a partir de ese tiempo de exposición da indicio de que la composición del metal con azufre sumado al contenido del mismo presente en el agua de mar, formando aniones como los sulfatos, más los provenientes de las aguas residuales, entre otras, influye en el proceso de corrosión debido a la presencia de la formación de la pirrotita. Aunque sólo se forma un poco más definida que en la muestra 1MI de acuerdo a los patrones de difracción que se pueden observar en la tabla 5 y comparar con figuras A1 y la tabla B1, Así como también estos datos pueden relacionarse con las figuras A3, A4, A5 y A6 con sus respectivas tablas B1, B3, B4, B5 y B6 (en los anexos). Según Pollok (53), el estudio que se centra en la influencia de la microestructura en el frente de la reacción y la relación espacial entre el mineral

primario y la fase secundaria a escala nanométrica. Con la pirrotita (de Dalnegorsk, Rusia) asocia goethita con pirita y secundaria. En estudios realizados con microscopía electrónica de transmisión (MET), se revela la modificación de la superestructura, así como numerosos defectos por aglomeramiento o empaquetamiento de las celdas.

Tabla 6. Correlación de los distintos tipos de óxidos encontrados en las probetas a diferentes tiempos de exposición y zona de exposición.

Tiempo de exposición (Semanas)	Zona	Tipo de Acero	Resumen muestra	Nombre de compuesto encontrado	Fórmula
1	Inmersión	AMNb1	1MI	Halita	NaCl
				Pirrotita	$Fe_{1,05}S_{0,95}$
				Lepidocrocita	$Fe^{3+} O(OH)$
1	Inmersión	AMNb2	1RI	Pirrotita	$Fe_{1,05}S_{0,95}$
				Halita	NaCl
5	Inmersión	AMNb2	5RI	Akaganeita	$Fe_8O_8(OH)_8Cl_{1,35}$
1	Salpique	AMNb2	1RS	Akaganeita-M	$Fe_8^{3+}(O,OH)_{16}Cl_{1,3}$
1	Salpique	AMNb2	1RS	Akaganeita-M	$Fe_8^{3+}(O,OH)_{16}Cl_{1,3}$
				Lepidocrocita	$Fe^{3+} O(OH)$
3	Salpique	AMNb1	3MS	Pyrrhotita-4M	$Fe_7S_8$
5	Salpique	AMNb1	5MS	Maghemita-C	$Fe_2O_3$
6	Atmosférica	AMNb1	6MA	Pyrrhotita-4M	$Fe_7S_8$
				Lepidocrocita	$Fe^{3+} O(OH)$

Para la muestra 5RI se observa 100% akaganeita, de acuerdo a la composición química de la akaganeita, se puede notar la participación del ión cloruro formando parte de la estructura del producto de corrosión a diferencia que para las muestras donde se formó lepidocrocita que no forma parte del producto final pero si participa de acuerdo a los posibles mecanismos en la formación de lepidocrocita:

Existen 3 tipos de mecanismos que llevan a la formación de lepidocrocita.

1. El mecanismo I muestra que la precipitación y formación de la fase sólida puede ser llevada a cabo en el seno de la solución, donde el ión ferroso pasa en una primera etapa a ión férrico (I.1) logrando una mayor hidrólisis del medio para luego precipitar (I.2). Este mecanismo es conocido por nucleación, la energía libre de Gibbs es completamente utilizada en el mecanismo de nucleación. Si el núcleo formado excede un cierto nivel de diámetro, el núcleo tenderá a crecer y formar un cristal. De otra forma sólo queda en términos de partícula sólida precipitada. En términos generales este es el primer paso en una precipitación.
2. El mecanismo II muestra como un cluster (racimo) de hierro III es utilizado para el crecimiento del cristal. Esto es, una especie en estado coloidal se une al cristal ya formado provocando la exsolución de las moléculas de solvente.
3. El mecanismo III muestra el crecimiento cristalino mediante mecanismos de orden superficial. Aquí existe una absorción de iones férricos y ferrosos, que mediante la reducción de oxígeno disuelto se establece una estructura superficial. La estructura tiene como principal mecanismo la transferencia de electrones entre sitios catódicos y anódicos (establecidos por el potencial mixto generado). La conductividad debería estar dada por sitios asociados a iones ferrosos, los cuales desaparecerían a medida que la precipitación se lleva a cabo (54).

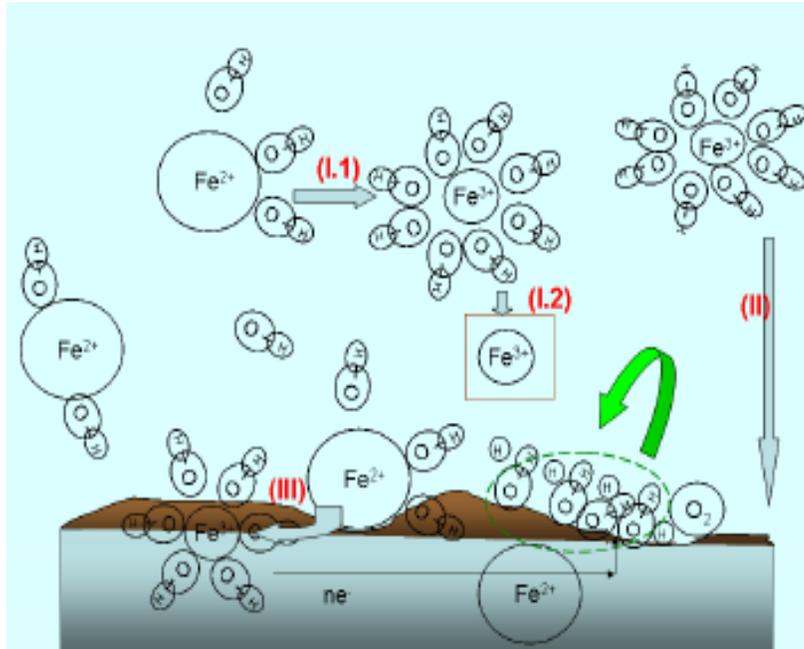
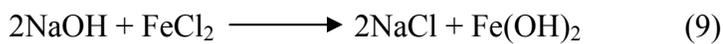
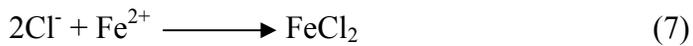


Figura 62. Esquema de posibles mecanismos de formación de la lepidocrocita.

El ión cloruro podría intervenir en la formación de lepidocrocita de la siguiente manera:



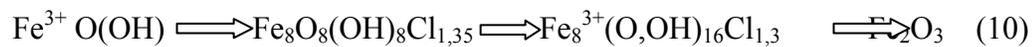
En la ecuación (7, 8 y 9) se observa como el ión cloruro participa en la formación de lepidocrocita, a diferencia que en la akaganeita  $\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_8\text{Cl}_{1,35}$ , donde tanto los iones de  $\text{HO}^-$  y  $\text{Cl}^-$  forman parte de la estructura del producto final, también cabe mencionar que ya no se observan cristales de  $\text{NaCl}$  en MEB figura 38 (c) así como tampoco en el análisis por difracción de rayos X. De acuerdo a la cinética planteada y los productos de corrosión identificados se sugiere inicialmente la formación de lepidocrocita seguida de la pirrotita y posteriormente akaganeita. Estos procesos también podrían estar llevándose a cabo simultáneamente, no

apreciado en el análisis por rayos X por falta de análisis en el lapso de tiempo correspondiente de dos a cuatro semanas para las muestras de acero microaleado al niobio.

A diferencia notable, la muestra 1RS ya se le puede observar pirrotita, akaganeita y lepidocrocita. En esta muestra se identificó un tipo diferente de pirrotita y akaganeita que la identificada para las muestras en la zona de inmersión. La pirrotita identificada pirrotita 4M. En ésta se incrementan las cantidades tanto de hierro como de azufre. La akaganeita identificada para este caso fue akaganeita-M, la variación está en la cantidad de iones de  $O^{2-}$  y  $HO^-$  que es el doble de la común. Esto se explica por la zona de salpicado, que se mantiene en una constante oxigenación, y la concentración de cloruros necesaria para la formación de la akaganeita, cambios de temperatura más notables entre 25-32°C aproximadamente, así como también, estuvo expuesta al rocío, agua de lluvia y ciclos de secado y mojado con el salpique constante de agua de mar. Esta es la zona más agresiva y la diferencia entre las muestras de acero microaleado al niobio expuestas en esta zona, y las expuestas en la zona de inmersión y atmosférica es gigantesca. Se puede observar en el hecho de que para la formación de akaganeita en las muestra de la zona de inmersión tomo aproximadamente unas 5 semanas y para la zona atmosférica a la sexta semana aun no se observa akaganeita, y esto tal vez, pueda deberse a la diferencia en la concentración de iones cloruros en la zona atmosférica.

## 5. CORRELACIÓN-POSIBLES MECANISMOS DE RUPTURA DE LA PELICULA DE PASIVACIÓN DE LOS ACEROS MICROALEADOS 1 Y 2 EXPUESTOS EN UNA ATMÓSFERA RURAL-MARINA

Mediante los análisis de DRX se pudo detectar que se dan transformaciones de los óxidos en el tiempo, mientras va evolucionando la película de óxido, y según lo observado los cambios se dan en el siguiente orden:



y de forma simultánea ocurre la evolución de otro óxido conocido como la pirrotita, esto ocurre según el siguiente orden:



La transformación de la lepidocrocita concuerda con experimentos realizados (37, 40, 41) donde se ha logrado la ocurrencia de akaganeita y posteriormente a maghemita, claro que aquí, se muestra un proceso intermedio donde la akaganeita sufre cambios moleculares ya sea por procesos de nucleación, enriqueciéndose del medio de exposición. Todos los cambios que ocurren en el tiempo requerido están marcados por ciertas características, asociadas a los cambios estructurales de la molécula de óxido de hierro observado a un nivel macro en los ensayos de campo, como son el color, textura y espesor de la película de óxido.

En parte los compuestos identificados no pueden ser observados a simple vista, la imagen observada de la película es una mezcla, donde las fases pueden estar juntas en proporciones diferentes, las micrografías mostradas en la figura 47 (b) y (c) son una prueba convincente de lo expuesto. Claro que al transcurrir el tiempo las proporciones varían y el óxido formado inicialmente disminuirá y aumentará la fase de óxido más estable.

Para tener una visión más clara de los cambios moleculares hacia un óxido más estable, se pueden observar las siguientes estructuras moleculares (figura 64) en el mismo orden de evolución de la lepidocrocita. Las imágenes mostradas en la figura 64 se obtuvieron para cada óxido con un programa online de la AMCSD (*American Mineralogist Crystal Structure Database*).

Puede observarse que maghemita es una estructura más estable, la intervención de los iones cloruros es muy importante.

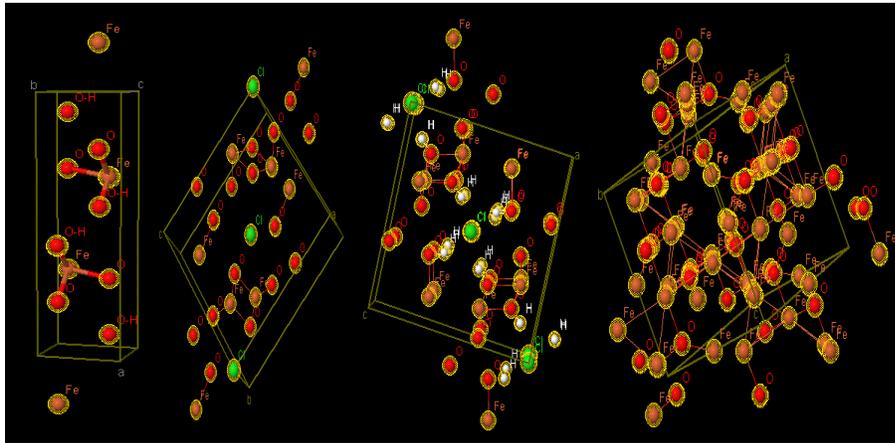


Figura 63. Evolución de la lepidocrocita encontrada en las muestras de acero microaleado al niobio.

La limonita que es normalmente el mineral goethita atacado por aguas cargadas de NaCl se transforma convirtiéndose en maghemita. Otra posibilidad puede explicarse con la presencia de un volcán submarino, Así como también es muy fácil que se forme este mineral en aguas saladas, a los geólogos les parece esto muy verosímil, ya sea por la presencia de un volcán submarino o por ataques de aguas cargadas por NaCl y ciclos de secado y mojado con el agua de mar la formación es un hecho. Muchos autores dicen que la formación de lepidocrocita puede darse de muchas formas, no existe un mecanismo único de formación (55, 56).

La pirrotita se forma de manera simultánea y se desarrolla a pirrotita-4M. No se observó otro cambio significativo en la composición química de este compuesto. En las micrografías observadas se puede notar la morfología del ataque tanto de iones cloruros como de los sulfuros que pueden provenir de una corrosión bacteriana y formar la pirrotita. Las micrografías con una morfología representativa de ataque de iones cloruros se evidencia en la formación de ampollas perpendiculares a la superficie y generalmente huecas, mientras que en el ataque por sulfuros se nota una morfología de ampolla circular. No se detectó la presencia de la biopelícula con la morfología bacteriana, pero de acuerdo a reportes (55, 56), en las micrografías 45 a, b y c con la nota numeración dos coincide con la forma de la pirrotita. De acuerdo a los análisis de EDS en la figura 64 (b) se puede notar en su composición la posibilidad de que esta formación sea pirrotita, la cual se apoya ahora con la identificación por los análisis de DRX.

La identificación en cuanto al tipo de pirrotita se puede hacer por el tiempo de exposición correlacionando con el análisis de MEB y teniendo en cuenta que la morfología podría cambiar dependiendo del medio de cultivo. La incongruencia que se presenta, está en el análisis de DRX con la quinta semana de exposición en la zona de inmersión, concuerda exactamente con el análisis de composición por EDS realizado mostrado en la figura 58 b. Si se toma en consideración que se está haciendo un análisis por difracción de rayos X de polvo a una muestra, que fue sometida a un ensayo de campo y posee una mezcla de diferentes elementos y compuestos químicos, entre otros, la akaganeita y la pirrotita tienen reflexiones de máxima intensidad a ángulos  $2\theta$  cercanos que pueden solaparse o apantallarse e incluso no aparecer reflexiones de menor intensidad.

La pirrotita ha sido estudiada en ensayos de laboratorio (54, 55). Al igual que para el cloruro se han planteado y estudiado mecanismos de formación de la película de pasivación. Sin embargo la importancia de esta investigación llevada a cabo en los

aceros microaleados al niobio (1) y (2), deja una data importante en los mecanismos de corrosión observados in situ, en los ensayos de campo, dando de esta manera una mejor aproximación a los cambios químicos y morfológicos que tienen lugar en la película de óxido formada. Y en este caso presentado bajo las condiciones experimentales planteadas, se obtuvo del análisis que ocurren los dos mecanismos de ataque, por iones cloruros y por sulfuros.

Por lo tanto, los posibles mecanismos de ruptura de la película de pasivación de acuerdo a lo expuesto, vienen dados por la formación de una estructura química de capa de óxido poco estable o la desestabilización de la misma por agentes que se encuentran en el medio de exposición. La inhibición de la película puede ocurrir por un ataque diferencial en el área de la muestra, por iones como el cloruro y sulfuro, por las variantes del medio de exposición y naturaleza del metal.

Los ensayos de campo fueron de mucha utilidad para la correlación ruptura película de pasivación-estructura de los óxidos formados. Los óxidos en la película, como anteriormente se expuso, se apilan unos sobre otros, lo cual no tendría inconveniente si son del mismo tipo o con una estructura que produce una película lo suficientemente compacta, pero en este caso hay óxidos presentes que crean defectos de apilamiento como la pirrotita. Por otra parte la formación de lepidocrocita es indicativo de que la vía de formación es dada por la intervención del ión cloruro, esto no permite que se llegue a formar eficientemente la película autoprotectora. Si se hubiera dado la formación vía gohetita, el producto final necesario para la película de pasivación, descrito por algunos autores, como magnetita es alcanzado con mayor rapidez a diferencia de la vía lepidocrocita con la intervención principal del ión cloruro. Pero esto sólo es una suposición, ya que es probable que así se haya dado vía gohetita la presencia de la pirrotita, no permitiendo una formación estable de la película autoprotectora a nivel estructural.

## CONCLUSIONES

Se logró observar satisfactoriamente el proceso de formación de la película de pasivación, aunque ésta no se forma de manera estable o continua, lo que evidentemente no satisface el concepto teórico de pasividad.

La formación de diferentes tipos de óxidos, apilados unos sobre otros, le dan a la película formadas irregularidades que no favorecen al proceso de formación de la película de pasividad, además de crear puntos de inicio para posibles ánodos y por consecuencia grandes cátodos. Creando grandes diferencias de potencial y haciendo más acelerado el proceso de corrosión al romperse la película o permitir, en este caso estudiado, mayor paso y por consiguiente contacto de la superficie con los agentes determinantes en este proceso de corrosión como son el oxígeno y el ión cloruro.

Los aceros microaleados al niobio estudiados en este trabajo no se pasivan.

Los iones cloruro pueden inhibir la película de pasivación, de ser este el caso, los aceros demuestran no ser apropiados para el trabajo en atmósfera marina.

Los posibles mecanismos de ruptura de la película formada quedan delimitados a los procesos de formación de los óxidos como productos de corrosión, así como también la formación de ampollas y ruptura de las mismas, proceso que acelera la velocidad de corrosión.

La técnica utilizada de DRX, demostró ser efectiva en cuanto a la identificación de los óxidos encontrados en la superficie de las muestras, expuestas en la atmósfera marina en las diferentes zonas de exposición, así como también el

método utilizado para la visualización de la morfología de la superficie de las muestras por MEB.

Los mecanismos que tienen ocurrencia de acuerdo a los resultados obtenidos, análisis y data experimental demuestran que se dan paralelamente mecanismos de ruptura de la película de pasivación vía ataque de cloruro y sulfuro.

El acero microaleado 2 resultó tener una rapidez de corrosión menor al acero microaleado 1, aunque muy cercanas. Esto se comprobó con los ensayos potenciostáticos, al igual que la no formación de la película de pasivación.

De acuerdo con la metodología utilizada para los ensayos de campo se verificó que en la zona de inmersión los aceros microaleados estudiados pueden resistir mayor tiempo de exposición en este ambiente.

La zona de exposición más agresiva resultó la zona de salpicado y en la atmosférica se observó un comportamiento intermedio.

Las corrientes marinas ayudan al crecimiento de la capa de óxido, esto se comprobó a simple vista en el ensayo de campo y a través de MEB.

Los óxidos encontrados en las muestras de acero microaleado al niobio son óxidos muy comunes en la naturaleza.

## RECOMENDACIONES

Para realizar un estudio más profundo se podría utilizar la técnica de ICP-OES por ablación con laser para estudio de la superficie, y aún mejor sería si se pudiera utilizar el XPS (Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X) combinado con MEB a bajo voltaje y ensayos potenciostaticos más completos, incluyendo así potenciometria cíclica y ensayos de impedancia. De este modo se podría analizar con más precisión la superficie de la película de óxido formada y a la vez poder distinguir la composición de las diferentes morfologías, además de medir el espesor de la capa de óxido al mismo tiempo llevar un registro del espesor óptimo o adecuado para que ocurra la pasivación. Claro que esto se debería llevar a cabo con una comparación de análisis hecho a otro metal del cual se tenga la certeza que se pasiva óptimamente en el medio de atmósfera rural- marina con estudios previos.

Llevar una cinética como la planteada, pero extendiendo el periodo del tiempo de exposición, aproximadamente un mes más, y realizando los análisis por MEB y DRX inmediatamente luego de ser retirada.

## LISTA DE ABREVIATURAS

MEB: Microscopía electrónica de barrido.

EDX o EDS: Espectroscopía de difracción de rayos X.

DRX: Difracción de rayos X.

AMNb 1: Acero microaleado al nióbio 1.

AMNb 2: Acero microaleado al nióbio 2.

ESC: Electrodo saturado de calomelanos.

$E_{eq}$ : Potencial de equilibrio.

$E_{corr}$ : Potencial de corrosión.  $\beta_a$ : Pendiente de Tafel anódica.

$\beta_c$ : Pendiente de Tafel catódica.

$I_{corr}$ : Densidad de corriente de corrosión.

$R_p$ : Resistencia de polarización.

$V_{corr}$ : Rapidez de corrosión.

$\eta$ : Sobrepotencial.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Guilarte, J. 1994. Cinética de corrosión y pasivación del acero SIDOR (ARCO) en medio acuoso salino: correlación microestructural. Trabajo de grado para optar al título de: licenciado en química. Departamento de Química. Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre.
2. Pacheco, C. G. 1987. Influencia de vanadio sobre el comportamiento a la corrosión electroquímica en soluciones acuosas salinas de la aleación de aluminio 6063-T5 (enfriada en aire). Trabajo de pregrado. Departamento de Química, Universidad de Oriente, Cumaná, Venezuela.
3. Uzcátegui, I. 1973. *Corrosión*. Facultad de ingeniería, Universidad de Carabobo.
4. Smith, W. 1995. *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Segunda edición. Editorial Mc Graw-Hill Interamericana de España. Madrid.
5. Jaramillo, B; Calderón, J y Castaño, J. 2006. Evaluación electroquímica de aceros autoprotectores en condiciones simuladas de laboratorio. *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*. 37: 200-210.
6. Torrent, J.” Los óxidos de hierro en el tiempo y en el espacio”. Universidad de Córdoba. Gabinete de Comunicación. Medina azahara, 5, 29 de septiembre de 2009. Págs. 1-13.
7. Voth, B; Hoyos, S. 2001. Cuantificación de la velocidad de corrosión atmosférica del aluminio utilizando la técnica de análisis de imágenes. Trabajo especial de grado para optar al título de: Ingeniero Químico. Escuela de Ingeniería Química. Universidad del Zulia, Venezuela.
8. Saenz L, Castro; Castro C; y Gota J. 2005. Evaluación de las propiedades mecánicas de un acero microaliado al vanadio sometido a un tratamiento térmico normalizado. “UCV”. < <http://www.ucv.ve/cifi/20\Articuloh.htm> > (16/11/2007).
9. Pardillo, F. 1947. *Tratado de mineralogía*. Segunda edición. Editorial Gustavo Gili. Barcelona, Cataluña.

10. Payares, M; Dorta, A. 2003. Influencia de la soldadura GMAW sobre la resistencia al impacto del acero inoxidable dúplex SAF 2205. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*. 23: 10.
11. Padilla, D. 1999. Aplicaciones de los aceros inoxidable. *Revista del Instituto de Investigación de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica*. 2: 7.
12. Ávila, J. y Genescá, J. 1996. *Más allá de la herrumbre*. Segunda edición. Editorial Fondo de cultura económica. México, D.F.
13. Marulanda, J. 2006. Construcción de una celda electroquímica para la evaluación de la corrosión por sales fundidas. *Revista Scientia et Technical*. 31: 227-232.
14. Santana, J. y González J. 2005. Estudio de la corrosión atmosférica del acero al carbono y sus productos de corrosión mediante el empleo de técnicas electroquímicas, difracción de rayos x y microscopía electrónica. *Artículos Vector Plus*. 25: 37-46.
15. Márquez, S. 2008. Síntesis de materiales porosos tipo zeolita mediante el uso de biotemplantes presente en la planta *Equisetum giganteum*. Trabajo de grado para optar al título de: licenciado en química. Departamento de Química. Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre.
16. Cáceres, A. 2007. Corrosión erosión de recubrimientos de nitruro de niobio NbN. Trabajo de grado para optar al título de: Magister en ingeniería–materiales y procesos. Departamento de Materiales y Bioingeniería. Universidad nacional de Colombia sede Medellín. Colombia.
17. Granado, H. 2008. Caracterización de intermetálicos aislados de la matriz de aluminio 3003. Trabajo de grado para optar al título de: licenciado en química. Departamento de Química. Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre.
18. Mazuelas, A. 1992. Caracterización por difracción de rayos X de heteroestructuras de semiconductores III-V. Aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de GaAs/Si. Trabajo de grado para optar al título de: doctor en ciencias físicas. Departamento de Física de Materiales. Universidad Complutense de Madrid. España.
19. Cuamba, R. 2008. Caracterización de grasas alternativas de la manteca de cacao. Trabajo de grado para optar al título de: licenciada en ciencias con especialidad en

alimentos. Departamento de Graduados e Investigación en alimentos. Instituto Politécnico Nacional. México D.F.

20. Skoog, D.; Holler, J. y Nieman, T. 2001. *Principios de análisis instrumental*. Quinta edición. Editorial McGraw-Hill, Madrid.
21. Salas, B. 2008. Determinación de metales en sedimentos y lixiviados del ex basurero a cielo abierto el zapote. Trabajo de grado para optar al título de: maestro en tecnología avanzada. Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada. Instituto Politécnico Nacional. Altamira, Tamps.
22. Conelis, K. y Cornelius, H. 2006. *Manual de mineralogía*. Cuarta edición. Editorial Reverté. Madrid.
23. Hernández, H. y Ovideo, L. 1994. *Curvas de polarización*. Centro de estudios de corrosión. UNEXPO, Puerto Ordaz, Venezuela.
24. ASTM Designation: G 3 – 89. Standard practice for conventions to corrosion electrochemical measurements in corrosion testing. 2004.
25. ASTM Designation: G 5 – 94. Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements. 2004.
26. Rodríguez, C. 2008. Efecto de la temperatura en el comportamiento del acero inoxidable austenítico 316L frente a la corrosión electroquímica. Trabajo de grado para optar al título de: licenciado en química. Departamento de Química. Universidad de Oriente. Núcleo de Sucre.
27. ASTM Designation: G 102 – 89. Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. 2004.
28. Magaña, C. y Rodríguez, F. 2005. Estudio del comportamiento ante la corrosión de películas delgadas de Ni y óxido de Ni obtenidas por espurreo catódico frente a un medio amargo. *Revista Mexicana de Física*. 51: 596-599.
29. COVENIN Designación: 803-89. Aceros. Definiciones y clasificación. 1989.
30. ASTM Designation: G 101 – 04. Estimating the atmospheric corrosion resistance of low-alloy steels. 2004.

31. ASTM Designation: A 242/A 242M – 04. Standard specification for High-Strength Low-Alloy structural steel. 2004.
32. González, V. Guerrero, C. y Aguilar J. 2002. Nucleación y crecimiento unidimensional. Parte I: El modelo y su validación. *Revista Ingenierías*. 15: 38-43.
33. González, V. Guerrero, C. y Aguilar J. 2002. Nucleación y crecimiento unidimensional. Parte II: Análisis de la ecuación de Avrami. *Revista Ingenierías*. 17: 46-50.
34. “Guía de especificaciones clearwell international” Eco babu soluciones ecológicas. Págs. 4-7. México D.F.
35. Antunes, R. Costa, I. y Faria, Dalva. 2003. Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure. *Materials Research*. 6, 3: 403-408.
36. Montoya, P. Granizo, N. De la fuente, D. y Morcillo, M. Evaluación y caracterización de la herrumbre de aceros autoprotectores (patinables) obtenidas en diferentes ensayos acelerados de corrosión. *Scientia Et Technica*. 36: 531-536.
37. Storer, T. Stebbins, R. Usinger, R. y Nybakken, J. 1982. *Zoología general*. Sexta edición. Ediciones Omega. Barcelona, Cataluña.
38. Lasheras, J. y E. 1978. *Tecnología del acero*. Tercera edición. Editorial José O. Ávila Monteso. Viladrau (Gerona)-Barcelona.
39. Jaén, J. y Araque, L. 2006. Caracterización de los productos de corrosión de los aceros al carbono en el clima tropical marino de Sherman (Provincia de Colón, Panamá). *Revista Tecnociencia*. 1: 49-63.
40. Vali, H. Weiss, B. Li, Y. Sear, S. Kim, S. Kirschvink, J. y Zhang, C. 2004. Formation of tubular single-domain magnetite induced by *Geobacter metallireducens* GS-15. *Revista Pinas*. 45: 16121-16126.
41. Echeverría, F. Castaño, J. Ramírez, A. Arroyave, C. Morató, J. y Peñuela, G. 2009. Characterization of deposits formed in a water potable distribution system. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*. 2: 275-281.

42. Gendler, T. Shcherbakov, V. Dekkers, M. Gapeev, A. Gribov, S. y McClelland, E. 2005. The lepidocrocite-maghemite-haematite reaction chain-I. Acquisition of chemical remanent magnetization by maghemite, its magnetic properties and thermal stability. *Revista Geofis. J. Int.* 160: 815-832.
43. Schwertmann, U. y Taylor, R. The transformation of lepidocrocite to Goethite. *Revista Clays and Clay Minerals.* 20: 151-158.
44. A. Raman et al. 1986. Characteristics of the Rust From Weathering Steels. *Revista Corrosion NACE.* 42: 447-452.
45. Posfai, M. Sharp, T. y Kontny, A. 2000. Las variedades de Pirrotita de 9,1 km de pozo profundo del proyecto de medios de cultivo. *América Mineralogist.* 85: 1406-1415.
46. Cai, J. Liu, J. Gao, Z. Navrotsky, A. y Steven, L. 2001. De síntesis y de aniones Intercambio de túnel estructura akaganéite. *Chemical Mater.* 12: 4595-4602.
47. Post, J. Heaney, P. Dreele, R. y Hanson, J. 2003. Neutron and temperatura-resolved synchrotron X-ray poder diffraction study of akaganéite. *American Mineralogist.* 88: 782-788.
48. Post, J. y Buchwald, V. Crystal structure refinement of akaganéite. *American Mineralogist.* 76: 272-277.
49. Carpenter, R. y Desborough, G. 1964. Range in solid solution and structure of naturally occurring troilite and pyrrhotite. *The American Mineralogist.* 49: 1350-1365.
50. Tokonami, M. Nishiguchi, K. y Morimoto, N. 1972. Crystal structure of monoclinic pyrrhotite (Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub>). *American Mineralogist.* 57: 1066-1080.
51. Finger, L. y King, E. A revised method of operation of the single-crystal diamond cell and refinement of the structure of NaCl at 32 kbar. *American Mineralogist.* 63: 337-342.
52. Pecharroman, C. Gonzalez, y T. Iglesias, E. 1995. The infrared dielectric properties of maghemite, gamma-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, from reflectance measurement on pressed powders. *Physics and chemistry of mineral.* 22: 21-29.

53. Kilian, P. 2008. Microstructural controls on pyrrhotite weathering and secondary mineral formation: A TEM study. "Bayerisches Geoinstitut, Universit"at Bayreuth". < [http://www.dmg-home.de/DMG-CD/filedir/399\\_abstract.pdf](http://www.dmg-home.de/DMG-CD/filedir/399_abstract.pdf) > (11/02/2010).
54. Dana, E. y Ford, W. 1975. Tratado de Mineralogía. Cuarta edición. Compañía Editorial Continental, S.A. México, D. F.
55. Navarro, G. Acevedo, R. Escobar, I. Soto, A. y Herane, M. 2008. Resultados iniciales de síntesis y caracterización de lepidocrocita y sus posibles aplicaciones en la adsorción de especies contaminantes. Proyecto de investigación 10.03.25.008. Departamento de Materiales Nucleares. Comisión Chilena de Energía Nuclear. (Instituto de Ciencias Básicas Diego Portales. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile Beauchef 850). Santiago-Chile.
56. Romero, M. Pérez, O. y Campos, W. 2010. Importancia de la microscopía electrónica de barrido en el mecanismo de acción de las bacterias sulfato-reductoras. *Acta Microscópica*. 19: 119-129.
57. Hernández, E. 2002. Caracterización por técnicas electroquímicas y espectroscópicas de productos de corrosión ( $Fe_xS_y$ ) formados sobre el acero al carbono en medios amargos alcalinos. Trabajo de grado para optar al título de: Doctor en ciencias. Departamento de Química. Universidad Autónoma Metropolitana-Iztalapa. México, D.F.

## APÉNDICE

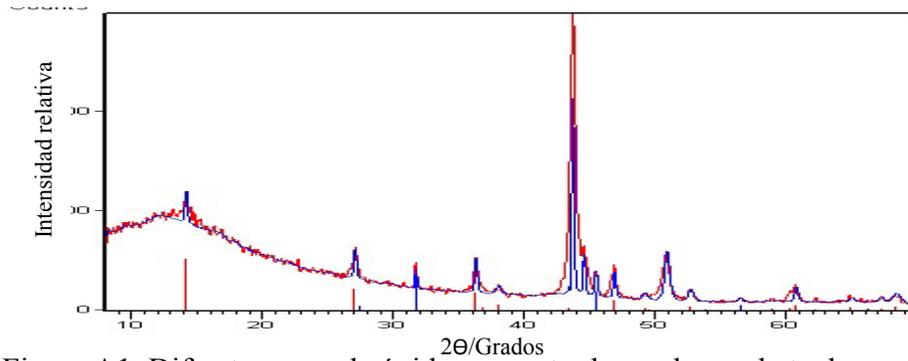


Figura A1. Difractograma de óxidos encontrados en las probeta de acero microaleado (1) correspondientes a la primera semana de exposición en la zona de inmersión.

Tabla B1. Datos cristalográficos obtenidos del Difractograma (figura A1) para los óxidos encontrados. (L= Lepidocrocita; P= Pirrotita; H= Halita).

Línea	2θ obs.	$d_{hkl}$ obs.	hkl	Compuesto
1	14,160	6,255	200	L
2	27,056	3,296	210	L
3	31,709	2,822	200	H
4	36,285	2,476	301	L
5	38,020	2,367	111	L
6	43,673	2,073	-408	P
7	44,532	2,035	228	P
8	45,443	1,996	220	H
9	46,852	1,939	020	L
10	49,463	1,853	220	L
11	50,867	1,795	335	P
12	52,664	1,738	511	L
13	56,445	1,630	311	H
14	60,728	1,525	321	L
15	64,974	1,435	810	L
16	67,221	1,393	212	L
17	68,383	1,371	521	L

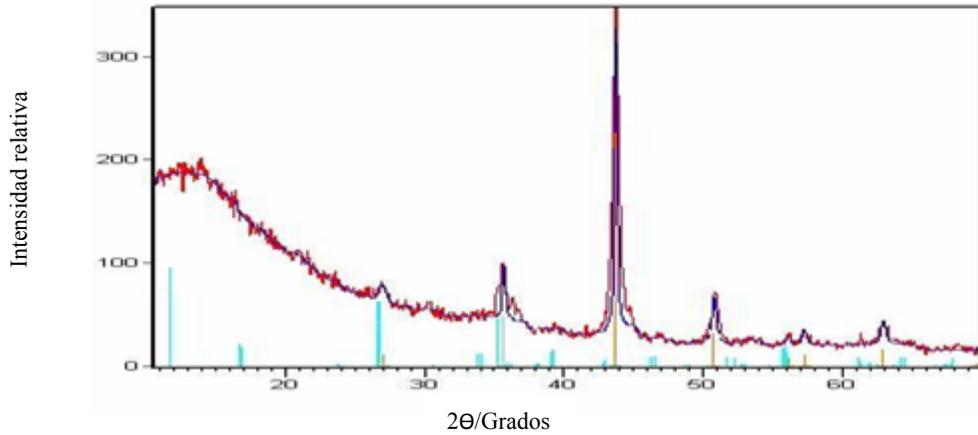


Figura A2. Diffractograma de óxidos encontrados en la probeta de acero microaleado (2) correspondientes a la quinta semana de exposición en la zona de inmersión.

Tabla B2. Datos cristalográficos obtenidos del Diffractograma (figura A2) para los óxidos encontrados. Akaganeita (A).

Línea	2θ obs.	$d_{hkl}$ obs.	hkl	Compuesto
1	27,001	3,302	-103	A
2	30,673	2,517	011	A
3	43,660	2,073	-501	A
4	56,031	1,641	215	A
5	62,812	1,479	121	A
6	69,572	1,350	123	A

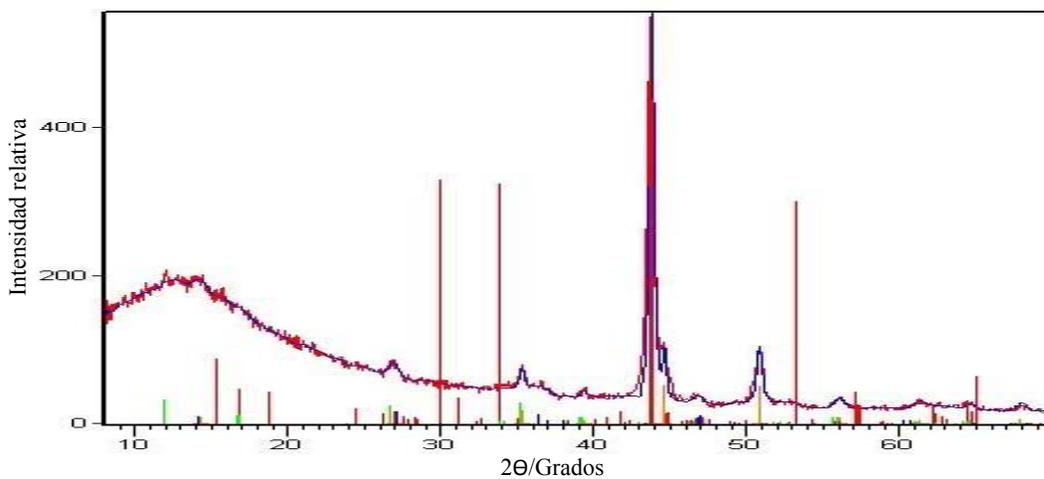


Figura A3. Diffractograma de óxidos encontrados en la probeta de acero microaleado (2) correspondientes a la primera semana de exposición en la zona de salpicado.

Tabla B3. Datos cristalográficos obtenidos del difractograma (figura A3) para los óxidos encontrados. (L= Lepidocrocita; P= Pirrotita; A= Akaganeita).

Línea	2θ obs.	$d_{hkl}$ obs.	hkl	Compuesto
1	14,227	6,225	200	L
2	26,886	3,316	103	A
3	35,281	2,544	-112 112	A
4	39,280	2,294	-501	A
5	43,740	2,069	-228	P
6	44,599	2,032	408	P
7	46,792	1,942	020	L
8	50,796	1,797	335	P
9	56,058	1,641	215	A
10	61,275	1,513	020	A
11	64,539	1,444	-804	P
12	67,910	1,379	321	A

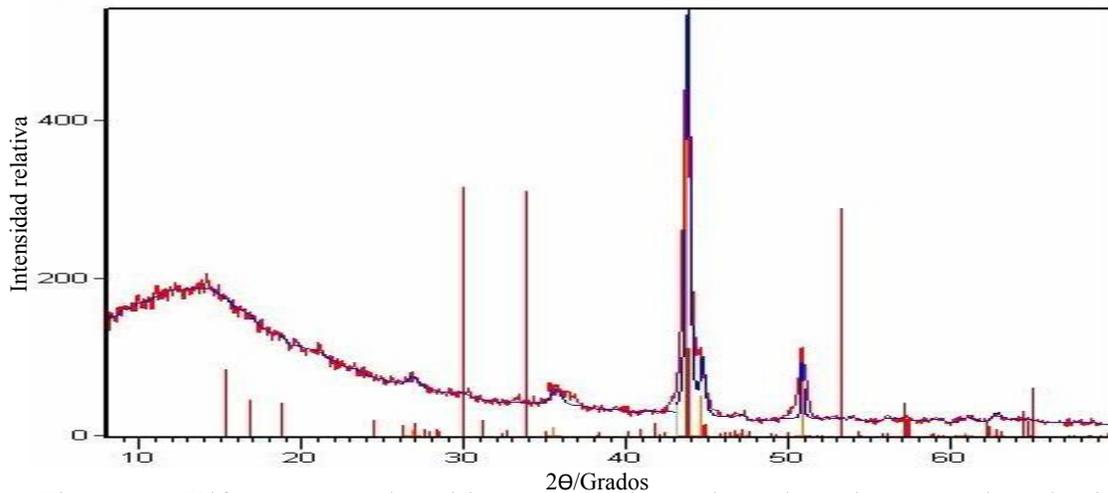


Figura A4. Difractograma de óxidos encontrados en la probeta de acero microaleado (1) correspondientes a la tercera semana de exposición en la zona de salpicado.

Tabla B4. Datos cristalográficos obtenidos del difractograma (figura A4) para los óxidos encontrados. Pirrotita (P),

Línea	2θ obs.	$d_{hkl}$ obs.	hkl	Compuesto
1	26,842	3,322	022	P
2	35,463	2,531	026	P
3	43,745	2,069	-228	P
4	44,643	2,030	408	P
5	46,921	1,936	-426	P
6	50,779	1,798	335	P
7	60,905	1,521	-246	P
8	62,767	1,479	-628	P

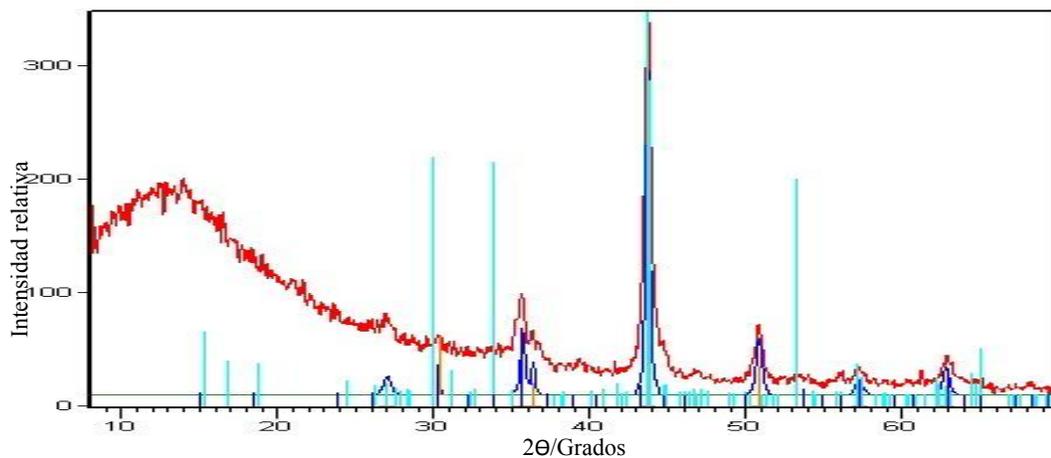


Figura A5. Difractograma de óxidos encontrados en la probeta de acero microaleado (1) correspondientes a la quinta semana de exposición en la zona de salpicado.

Tabla B5. Datos cristalográficos obtenidos del difractograma (figura A5) para los óxidos encontrados. (Mh= Maghemita; P= Pirrotita).

Línea	2θ obs.	$d_{hkl}$ obs.	hkl	Compuesto
1	26,982	3,305	022	P
2	30,330	2,947	220	Mh
3	35,677	2,517	311	Mh
4	36,343	2,472	*	*
5	43,672	2,073	-408	P
6	50,792	1,798	335	P
7	57,191	1,611	-4012	P
8	62,762	1,479	440	Mh

**Nota:** \* Con el programa no se identificó ésta distancia interplanar, pero para otras muestras se pudo identificar ésta distancia, la cual correspondió a la lepidocrocita. Por efecto de poseer un solo pico observable y diferente de intensidad 100 no se puede dar certeza de que sea correspondiente en este caso.

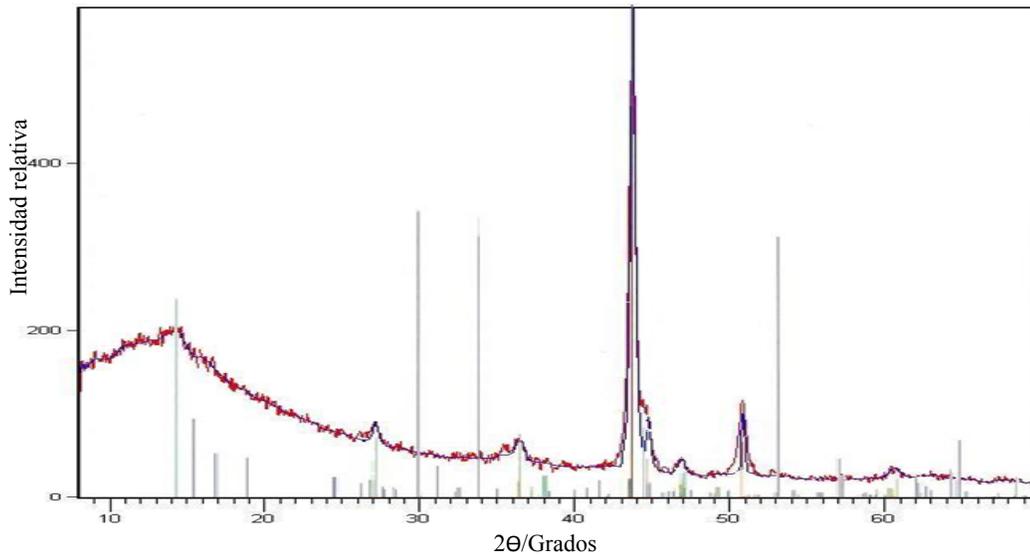


Figura A6. Diffractograma de óxidos encontrados en la probeta de acero microaleado (1) correspondientes a la sexta semana de exposición en la zona de atmosférica.

Tabla B6. Datos cristalográficos obtenidos del diffractograma (figura A6) para los óxidos encontrados. (L= Lepidocrocita; P= Pirrotita).

Línea	2θ obs.	$d_{hkl}$ obs.	hkl	Compuesto
1	27,133	3,287	210	L
2	36,420	2,467	301	L
3	43,712	2,071	-408	P
4	44,716	2,027	-135	P
5	46,865	1,939	020	L
6	50,865	1,796	335	P
7	60,591	1,527	002	L

### Cálculo de rapidez de corrosión de los aceros microaleados al niobio.

Posteriormente se presenta la ecuación 4 utilizada para la obtención de la rapidez de corrosión a las distintas temperaturas.

$$V_{corr} = \frac{k \times Mr_{Fe} \times I_{corr}}{n \times \rho}$$

donde  $k = 3,27 \cdot 10^{-3}$ , es el factor de conversión en  $\text{mm } \mu\text{A}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ año}^{-1}$

$M_{\text{Fe}}$  = masa molecular relativa del Fe en  $\text{g mol}^{-1}$

$n$  = número de electrones transferido

$I_{\text{corr}}$  = densidad de corriente de corrosión en  $\mu\text{A cm}^{-2}$ .

$\rho$  = densidad del metal, en  $\text{g cm}^{-3}$

$V_{\text{corr}}$  = rapidez de corrosión en  $\text{mm año}^{-1}$ .

A través de la ecuación 4 se logró obtener la rapidez de corrosión en  $\text{mm} \times \text{año}^{-1}$  a  $28^\circ\text{C}$ , tal como se muestra a continuación:

$M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g mol}^{-1}$

$$V_{\text{corr}} = \frac{3,27 \times 10^{-3} \text{ mm} \times \mu\text{A}^{-1} \times \text{cm}^{-1} \times \text{año}^{-1} \times 55,85 \text{ g} \times \text{mol}^{-1} \times 14,30 \mu\text{A} \times \text{cm}^{-2}}{2 \times 7,86 \text{ g} \times \text{cm}^{-3}}$$

$$V_{\text{corr}} = 166,13 \times 10^{-3} \text{ mm año}^{-1}$$

**Nota:** los cálculos obtenidos de la  $V_{\text{corr}}$  para el acero microaleado al niobio (2) se efectuaron de manera similar.

## ANEXOS

### Información de referencia de las tarjetas cristalográficas utilizadas suministradas por el programa X'Pert HighScore Plus (PW3212) versión 2.2a.

Reference code:	00-044-1415
Primary reference:	Martin, K., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., <i>ICDD Grant-in-Aid</i> , (1992)
Structure:	Christensen, H., Christensen, A., <i>Acta Chem. Scand., Ser. A</i> , <b>32</b> , 87, (1978)
Optical data:	Posnjak, E., Merwin, H., <i>Am. J. Sci.</i> , <b>47</b> , 311, (1919)
General comments:	The $I/I_c$ value for integrated reflection is 6.8. The discrepancy results from broad reflections (FWHM = $0.92^\circ$ at $d=3.294$ ).
Sample source:	Sample from Johnson Matthey Electronics.
Optical data:	A=1.94, B=2.20, Q=2.51, Sign=-, 2V=83°
Melting point:	250
Reference code:	01-080-1770
Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i> , (1997)
Structure:	Post, J.E., Buchwald, V.F., <i>Am. Mineral.</i> , <b>76</b> , 272, (1991)
Sample source:	Specimen from Campo del Cielo meteorite.
Additional pattern:	See PDF 42-1315.
ICSD collection code:	069606

Test from ICSD: Charge sum slightly deviates from zero.

Reference code: 00-042-1315

Primary reference: Post, J., National Museum of Natural History, Smithsonian Institution, Washington, DC, USA, *ICDD Grant-in-Aid*, (1989)

Sample source: Specimen from corrosion rind on Campo del Cielo meteorite, Argentina.

Analysis: Microprobe analysis:  $\text{Fe}_{7.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_{6.35} (\text{OH})_{9.65}\text{Cl}_{1.25}$

Additional pattern: See ICSD 69606 (PDF 80-1770).

Reference code: 00-039-1346

General comments: Optical data on specimen from Iron Mountain, Shasta County, California, USA.  
Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, *ICDD Grant-in-Aid* (1990). Agrees well with experimental pattern. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed.

Sample source: Sample from Control Data as used in hard disks.

Sample preparation: Space group dependent upon preparation (Bernal et al.).

Optical data:  $B=2.74$

Additional pattern: To replace 4-755 and 24-81.

Primary reference: Schulz, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA., *ICDD Grant-in-Aid*, (1987)

Sample preparation: Bernal, J., Dasgupta, D., Mackay, A., *Nature (London)*, **180**, 645, (1957)

Optical data: Deer, W., Howie, R., Zussman, J., *Rock Forming Minerals*, **5**, 73, (1961)

Unit cell: Lindsley, D., *Min. Soc. of America, Short Course Notes (Wash., D.C.)*, **3**, L-18, (1976)

Reference code: 01-075-0601

Additional pattern: See PDF 22-1120 and PDF 25-411.

ICSD collection code: 029301

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)

Structure: Alsen, N., *Geol. Foeren. Stockholm Foerh.*, **47**, 19, (1925)

Reference code: 00-052-1516

General comments: Occurs in corrosion deposits in process units exposed to H<sub>2</sub>S.

Primary reference: Kaduk, J., Amoco Corporation, Amoco Research Center, Naperville, IL, USA., *Private Communication*, (2000)

Structure: Tokonami, M., Nishiguchi, K., Morimoto, N., *Am. Mineral.*, **57**, 1066, (1972)

Reference code: 01-075-0306  
Additional pattern: See PDF 88-2300 and PDF 78-751.  
ICSD collection code: 028948  
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
Structure: Barrett, W.T., Wallace, W.E., *J. Am. Chem. Soc.*, **76**,  
366, (1954)

## HOJA DE METADATOS

### Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 1/5

<b>Título</b>	ESTUDIO DE LA RUPTURA DE LA PELÍCULA DE PASIVACIÓN DE DOS TIPOS DE ACEROS MICROALIADOS AL NIOBIO EXPUESTOS A UNA ATMÓSFERA RURAL-MARINA
<b>Subtítulo</b>	

### Autor(es)

<b>Apellidos y Nombres</b>	<b>Código CVLAC / e-mail</b>	
Juan García	<b>CVLAC</b>	16 485 155
	<b>e-mail</b>	juquegarzar@gmail.com

### Palabras o frases claves:

Aceros microaleados al niobio
corrosión atmosférica
pasivación

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 2/5

### Líneas y sublíneas de investigación:

Área	Subárea
Ciencias	Ciencia de los materiales

### Resumen (abstract):

En la presente investigación se evaluó la formación y el comportamiento de la película de óxido formada en dos aceros microaleados al niobio entregados por SIDOR los cuales se sometieron a un ensayo de campo de corrosión atmosférica de acuerdo a la norma ASTM G50-76. Para poder plantear los posibles mecanismos de ruptura de la película de pasivación se recolectaron muestras expuestas en los ensayos de campo con cortos y regulares periodos de exposición, a estas muestras se les realizó microscopía electrónica de barrido (MEB) a bajo voltaje, la cual reveló la morfología de la película de óxido, teniendo ésta, tendencia a una formación irregular. Además se realizó un microanálisis general de la muestra entregada y de óxidos encontrados por espectroscopía de rayos X por dispersión de la energía (EDS) para determinar la composición general de la muestra blanco y de los óxidos. A partir de la referencia dada por los análisis de (EDS) y sabiendo que los átomos de H se excluyen en este análisis, se realizaron posteriormente análisis por difracción de rayos X (DRX) con los cuales se determinaron los compuestos que formaban la película de óxido y se reveló el papel primordial que juegan el cloruro y sulfato en los cambios químicos y morfológicos que ocurren en la formación de la película de pasivación, la cual puede ser inhibida por los mismos. Con los ensayos electroquímicos en medio salino al 3,5% se obtuvieron curvas de Tafel donde se observó el comportamiento de los aceros microaleados al niobio, lo que evidenció la no formación de la película de pasivación de estos metales en medio salino. Observándose por medio del análisis de las curvas de Tafel la picadura por iones cloruro antes de la formación de la misma. También se calcularon y compararon las velocidades de corrosión de los dos aceros microaleados al niobio mostrando concordancia en cuanto a que acero resistió más a la corrosión. Sin embargo, ambos se mantuvieron en los límites de aceptación para la corrosión en aceros. A través de todos los estudios realizados se logró correlacionar los cambios morfológicos de la película de óxido en el tiempo con la evolución de los compuestos presentes en la misma.

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 3/5

### Contribuidores:

Apellidos y Nombres	ROL / Código CVLAC / e-mail	
Benjamín Hidalgo-Prada	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input checked="" type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input type="checkbox"/>
	CVLAC	19.738.638
	e-mail	benhidalpra@yahoo.com
José Guilarte	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	6.958.125
	e-mail	guilartejj@yahoo.com
Alfonso Pérez	ROL	CA <input type="checkbox"/> AS <input type="checkbox"/> TU <input type="checkbox"/> JU <input checked="" type="checkbox"/>
	CVLAC	3.845.061
	e-mail	srperez2@hotmail.com

Fecha de discusión y aprobación:

**Año**      **Mes**      **Día**

2010	12	13
------	----	----

**Lenguaje**      Spa  
\_\_\_\_\_

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 4/5

### Archivo(s):

Nombre de archivo	Tipo MIME
Tesis – garciaj.doc	Aplication/MSWord

### Alcance:

**Espacial**                      Internacional                      (Opcional)  
**Temporal**                      Temporal                      (Opcional)

### Título o Grado asociado con el trabajo:

Licenciado en Química

---

### Nivel Asociado con el Trabajo:

Pregrado

---

### Área de Estudio:

Ciencias básicas

---

### Institución(es) que garantiza(n) el Título o grado:

Universidad de Oriente

---

## Hoja de Metadatos para Tesis y Trabajos de Ascenso – 5/5

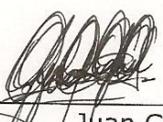
### Derechos

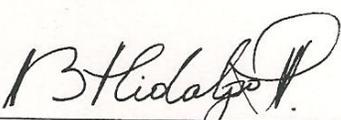
Este trabajo no se encuentra publicado, solo se otorga el derecho de ver el resumen

---

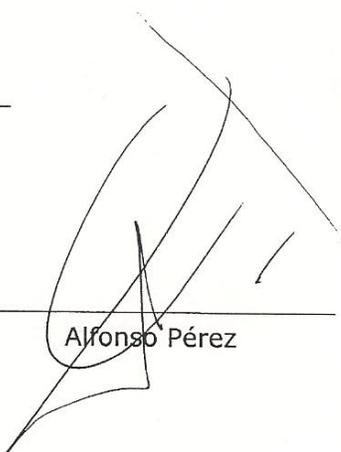
---

---

  
\_\_\_\_\_  
Juan García

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Benjamín Hidalgo-Prada

  
\_\_\_\_\_  
José Guilarte

  
\_\_\_\_\_  
Alfonso Pérez

POR LA SUBCOMISION DE TESIS

  
\_\_\_\_\_  
Maj Britt Mostue

