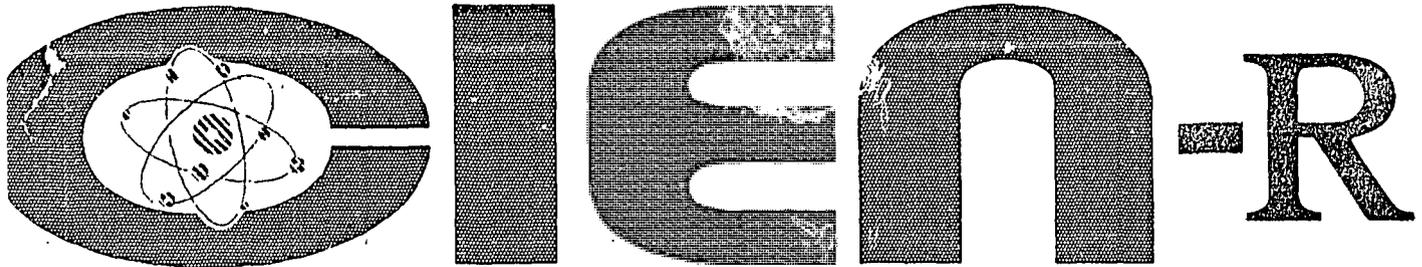


CV9600366

27 - 96

27 - 96



LA ESPECTROSCOPIA MOESSBAUER EN LA CARACTERIZACION DE LOS PRODUCTOS DE CORROSION ATMOSFERICA.

THE MOESSBAUER SPECTROSCOPY IN THE CHARACTERIZATION OF CORROSION ATMOSPHERIC PRODUCTS

Hernandez Torres, D.; Leiva Ronda, F.

Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear (CEADEN) La Habana, Cuba

Gomez, J.; Ronda, M.

Centro de Investigaciones del Petroleo. CEINPET

La Habana, Cuba

POOR QUALITY ORIGINAL

VOL 27 No 14

**LA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER EN LA CARACTERIZACION DE PRODUCTOS DE
CORROSION ATMOSFERICA.**

**THE MOESSBAUER SPECTROSCOPY IN THE CHARACTERIZATION OF
ATMOSPHERIC CORROSION PRODUCTS.**

Hernández Torres, D.; Leiva Ronda ,P.;
Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear (CEADEN).
Gomez J.; Ronda M.,
Centro de Investigaciones del Petróleo (CEINPET)
La Habana, Cuba.

Subject Categories: B 2250.

Key Words: Moessbauer effect: M1; electrochemical corrosion:Q1; carbon steel; phase transformation.

LA ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER EN LA CARACTERIZACION DE PRODUCTOS DE CORROSION ATMOSFERICA.

RESUMEN: En el presente trabajo se estudiaron los productos de corrosión de muestras de acero dulce expuestas durante 1 y 5 años en dos estaciones ubicadas en una zona industrial-costera de la Bahía de Matanzas, en Cuba. El análisis estructural se realizó utilizando como técnica fundamental la Espectroscopía Mossbauer en régimen de transmisión y como técnica complementaria la Difracción de Rayos X. En la probeta expuesta en la estación donde es predominante la contaminación por iones Cl⁻, las fases encontradas fueron lepidocrocita (γ - FeOOH), goethita (α - FeOOH) y magnetita (Fe₃O₄). Por otra parte, en la muestra proveniente de la estación donde la contaminación por Cl⁻ fue inferior, las fases halladas fueron la γ - FeOOH y la α - FeOOH, proponiéndose la transformación γ - FeOOH \rightarrow α - FeOOH. En esta estación se hallaron también, productos de corrosión amorfos. Estas fases amorfas pueden ser responsables de los menores niveles de corrosión del acero en esta estación.

ABSTRACT: A study of corrosion products on mild steel formed after 1 and 5 years exposure in two industrial - coastal weathering stations in the Bay from Matanzas City, Cuba, has been carried out. Structural analysis was conducted using mainly transmission Moessbauer Spectroscopy and the X - ray diffraction as complementary technique.

The main phases found in the specimen exposed to high chloride - containing environment were : lepidocrocite (γ - FeOOH), goethite (α - FeOOH) and magnetite (Fe₃O₄). On the other hand, in specimen from the station, where the chloride concentration was the lowest, the phases found were γ - FeOOH and α - FeOOH, and the phase transformation proposed was γ - FeOOH \rightarrow α - FeOOH. In this station were found also amorphous corrosion products. These amorphous phases could be responsible for the lowest levels of corrosion on steel in this station.

INTRODUCCION

La Espectroscopía Mossbauer, es una técnica nuclear ampliamente utilizada en diversos campos del estudio de materiales. Uno de ellos ha sido la caracterización de productos de corrosión por ser una técnica que brinda información única de algunas propiedades físico-estructurales y magnéticas de los óxidos de hierro.

En el presente trabajo se estudiaron mediante la Espectroscopía Mossbauer, productos de corrosión atmosférica en muestras de acero dulce expuestas durante diferentes tiempos, en dos estaciones de la costa norte de Cuba con el objetivo de determinar los mecanismos de transformación en dependencia de los contaminantes y el tiempo de exposición.

MATERIALES Y METODOS

Muestras de acero dulce fueron expuestas en dos estaciones ubicadas en una zona industrial costera de la Bahía de Matanzas, en Cuba, durante 1 y 5 años. Las características de las estaciones, en cuanto a distancia de la costa, nivel de contaminación por SO_2 y Cl y corrosividad aparecen en la Tabla 1.

TABLA 1. Características de las estaciones en cuanto a nivel de contaminantes y corrosividad.

Estación	Distancia del mar (m)	Contaminantes ($\text{mg}/\text{m}^2\text{d}$)		Corrosividad ($\mu\text{m}/\text{año}$)
		SO_2	Cl-	
L4	600	18.4	16.6	34.4
L6	30	28.4	77.1	142.3

Los productos de corrosión fueron estudiados por Espectroscopia Mossbauer (EM) de transmisión a temperatura ambiente en un espectrómetro de la firma FAST con una fuente de ^{57}Co en matriz de Rh de una actividad de 30 mCi. Se utilizó la Difracción de Rayos X (DRX) como técnica complementaria empleando para ello un difractor PW 1710 Philips con radiación K_{α} del Cu y filtro de Ni en un rango de 4 a 60° .

Los espectros Mossbauer fueron ajustados utilizando los programas UNIVEM y NORMOS considerando las líneas puramente lorentzianas.

RESULTADOS Y DISCUSION

Para la estación L6 (Figura 1) los espectros obtenidos de las muestras para 1 y 5 años de exposición vienen dados por una componente paramagnética central, una componente magnética de líneas ensanchadas y poca intensidad y una contribución magnética de mayor campo y mayor intensidad. Para un año de exposición los resultados de los ajustes (ver Tabla 2) arrojaron la presencia de la magnetita (Fe_3O_4), lepidocrocita (γ -FeOOH) y goethita (α -FeOOH), mientras que para 5 años además de estas, es posible la presencia de akaganita (β -FeOOH). Para este último tiempo la presencia de Fe_3O_4 es menor que la obtenida para un año. La componente magnética de líneas anchas y poca intensidad fue ajustada por 3 sextetos de valores de campo entre 359 -232 kOe atribuibles a la α -FeOOH de diferente tamaño de partícula, baja cristalinidad y/o desviaciones de la estequiometría [1].

Para el caso de la estación L4, la contribución magnética atribuida a la Fe_3O_4 solo es apreciada en muy poca proporción para un 1 año de exposición, mientras que para 5 años no es detectada. En esta estación aparecen fases paramagnéticas con parámetros semejantes a los de un oxihidróxido férrico amorfo y a la fase δ -FeOOH, según [2] y [3], y además a los del oxihidróxido γ -FeOOH (ver Tabla 2). Para el ajuste de la componente de líneas ensanchadas en esta estación se utilizó el modelo de la contribución de múltiples sextetos de diferentes campos hiperfinos, promediando un campo magnético de 256.10 kOe para 1 año y 242.2 kOe para 5 años, lo que es posible en el caso de goethitas con diferentes tamaños de partículas según [4]. Como puede apreciarse el primer valor de campo medio es menor que el campo más pequeño del año correspondiente, obtenido para esta misma fase en L6 lo que hace suponer que los productos de corrosión en L4 sean menos cristalinos o de menor tamaño de partícula. En la Figura 2 se observa también el gráfico de la distribución de campo. Los valores de comiemento isomérico (IS) y ΔQ se mantuvieron fijos.

Los análisis realizados por DRX para 1 año de exposición arrojaron que para la estación L6 estaban presentes la magnetita (Fe_3O_4), lepidocrocita (γ -FeOOH) y goethita (α -FeOOH), a diferencia de L4 donde la fase Fe_3O_4 no fue detectada. Respecto a los 5 años de exposición para la estación L6 se encontró además de las fases presentes para 1 año, la fase β -FeOOH, lo que coincide con los resultados obtenidos por EM. Para la estación L4 los resultados coinciden con lo hallado para 1 año de exposición. Las fases amorfas encontradas con el estudio Mossbauer, no se determinaron por DRX.

TABLA 2. Resultados del procesamiento de los espectros obtenidos de la muestra L6 para 1 y 5 años de exposición.

Estación	Tiempo de Exposición	IS* (mm/s)	ΔQ (mm/s)	H (kOe)	Fase
L6	1 año	0.33	0.52	—	γ -FeOOH
		0.27	-0.07	359.00	
		0.31	-0.35	339.07	α -FeOOH
		0.26	-0.14	265.52	
		0.28	0.05	498.02	Fe ₃ O ₄
		0.61	-0.07	465.93	
	5 años	0.34	0.53	—	γ -FeOOH
		0.32	-0.25	357.41	
		0.32	-0.25	327.46	α -FeOOH
		0.32	0.25	232.42	
		0.33	-0.07	498.54	Fe ₃ O ₄
		0.60	0.05	464.28	
		0.31	0.83	—	β -FeOOH

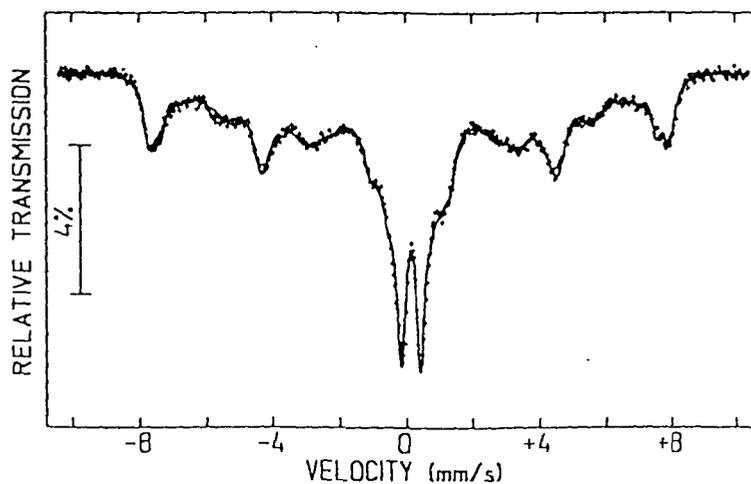


Figura 1 Espectro Mossbauer obtenido de los productos L6, para 1 año de exposición.

TABLA 3. Resultados del procesamiento de los espectros obtenidos de la muestra L4 para 1 y 5 años de exposición

Estación	Tiempo de Exposición	IS* (mm/s)	ΔQ (mm/s)	H (kOe)	Fase
L4	1 año	0.39	0.50	—	γ -FeOOH
		0.39	-0.25	256.10	α -FeOOH
		0.24	0.04	489.2	Fe ₃ O ₄
		0.37	1.03	—	oxihidróxido férrico
		0.37	0.66	—	δ -FeOOH
	5 años	0.39	0.50	—	γ -FeOOH
		0.39	-0.26	242.2	α -FeOOH
		0.38	1.03	—	oxihidróxido férrico
		0.35	0.66	—	δ -FeOOH

* Los corrimientos isoméricos están referidos en todos los casos al Fe metálico.

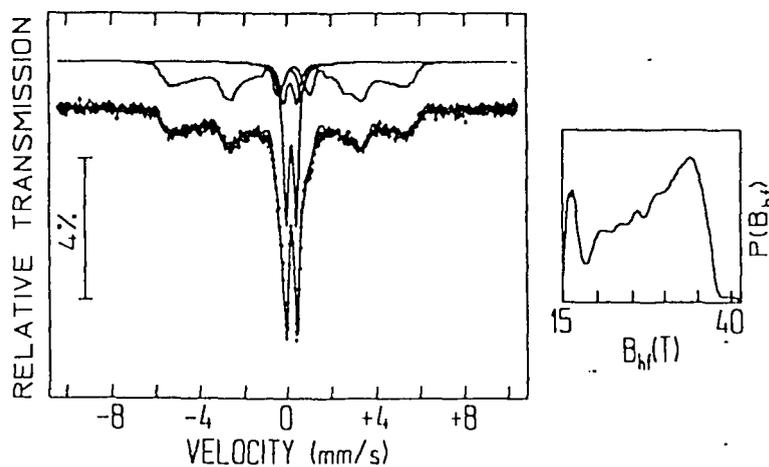


Figura 2. Espectro Mossbauer de los productos de corrosión de la estación L4 para 5 años de exposición y distribución de campo para la goethita.

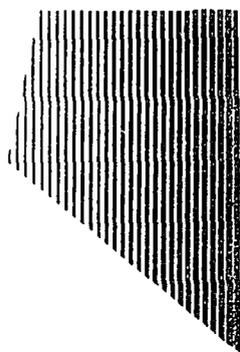
CONCLUSIONES

Analizando las fases identificadas en las estaciones se determinó que para la muestra expuesta más cerca de la costa (L6), durante 1 año, se producen las transformaciones $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ y $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$, siendo la primera la fundamental. Para 5 años de exposición se observa, además, el mecanismo $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \beta\text{-FeOOH}$, característico de ambientes agresivos contaminados con cloruros.

Respecto a la estación L4, más alejada de la costa y contaminada fundamentalmente por SO_2 , se encontró que el mecanismo fundamental, para ambos tiempos de exposición, es $\gamma\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-FeOOH}$. Además se determinaron fases amorfas protectoras que justifican los niveles inferiores de pérdidas por corrosión.

REFERENCIAS

1. Murad, E. " The characterization of goethite by Mossbauer spectroscopy". *American Mineralogist*, 67 (1982): 1007-1011.
2. Marco, J. F.; Dávalos, J.; Gracia, M.; Gancedo, J.R. *Hyperfine Interactions*, 83 (1994): 111-123.
3. Kubsch, H.; Schneider, H. A. " Investigations of the initial stages of corrosion by Mossbauer spectrometry " Proceedings International Conference on Moessbauer Spectroscopy 3B - 13 (1975), Poland.
4. Rezaie-Serej, S.; Cook, D. C. " Environmental influence on the formation of $\alpha\text{-FeOOH}$ on the surface of weathering steel" *Hyperfine Interactions*, 41 (1988): 701-704.



CIEEN

**CENTRO DE INFORMACION
DE LA ENERGIA NUCLEAR**

Calle 20 No. 4113 e/ 18A y 47, Playa

Tel.: 22-7527. Fax: 331188.

E mail: cien @ceniai cu