Caracterización de productos de corrosión del acero al bajo carbono en atmósferas contaminadas por compuestos de azufre

Characterization of corrosion products of low carbon steel exposed to atmospheres contaminated by sulfur compounds

JORGE LORENZO GÓMEZ-PASCUAL^{1,2}, ILEANA RIZO-ALVAREZ¹

Recibido: Septiembre 4, 2015 Aceptado: Enero 29, 2016

Resumen

El presente trabajo forma parte de un estudio realizado para determinar la agresividad corrosiva de determinadas atmósferas sobre el acero al bajo carbono, donde prevalece la contaminación por compuestos de azufre y el aerosol marino. Se realizó el estudio de los productos de corrosión que se formaron a diferentes tiempos de exposición a la atmósfera, y para esto se emplearon diferentes técnicas analíticas tales como: difracción de rayos X de polvos cristalinos (DRX), espectrometría infrarroja (FTIR), microscopia electrónica de barrido (MEB) y espectroscopia de rayos X por dispersión de energía (EDX). Entre los productos de corrosión identificados por DRX y FTIR, se encontraron los óxidos y oxihidróxidos de hierro hidratados: goethita, lepidocrocita, magnetita y akaganeita, distribuidos en diferentes fases a lo largo de todo el período de exposición del metal y se determinó así mismo su relación con la velocidad de corrosión. Se identificaron además las morfologías correspondientes mediante el empleo de MEB y se destaca la presencia de los contaminantes: azufre, cloro y calcio, según el análisis de elementos obtenidos por EDX.

Palabras clave: corrosión atmosférica, productos de corrosión, difracción de rayos X, espectrometría infrarroja, microscopía electrónica de barrido.

Abstract

The present research is part of a study carried out to determine the corrosive aggressiveness of certain atmospheres upon low carbon steel, where the contamination caused by sulfur compounds and the marine aerosol prevails. It was carried out the study of corrosion products that were formed at different times of exposure to the atmosphere. For this, different analytical techniques were employed, such as: crystalline powders Xray Diffraction (XRD), Infrared Spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM) and X-ray spectroscopy energy dispersive (EDX). As a result, it was possible to identify corrosive products like goethite, lepidocrocite, magnetite and akaganeite by means of the XRD and FTIR techniques, distributed in different stages throughout the whole period of exposure of the metal. Likewise, it was possible to establish their relationship with the corrosion rate. Among the corrosion products identified by XRD and FTIR, oxides and oxyhydroxides hydrated iron found: goethite, lepidocrocite, magnetite and akaganeite, distributed in different phases throughout the entire period of exposure to the metal and determined likewise his regarding corrosion rate. Besides, corresponding morphologies were also identified by using SEM. The presence of some contaminants stands out: sulfur, chlorine and calcium, according to the analysis of elements obtained by EDX.

Keywords: atmospheric corrosion, corrosion products, infrared spectrometry, X ray diffraction, scanning electron microscopy.

¹ Centro de Investigación del Petróleo. Churruca # 481, Cerro. La Habana, Cuba. C. P. 12000. Teléfono: 76403560. Fax: (537) 7666021.

² Dirección electrónica del autor de correspondencia: jgomez@ceinpet.cupet.cu.

Introducción

a corrosión atmosférica es un proceso de naturaleza electroquímica que se manifiesta por la degradación de un material metálico expuesto a un medio ambiente agresivo dada su composición química. El fenómeno de corrosión a la atmósfera ha sido y es tema de numerosas investigaciones para su prevención y control debido a las pérdidas económicas que se generan (Tomashov, 1971).

Los compuestos de azufre y las sales de iones cloruro, principalmente las de sodio, son los agentes corrosivos más abundantes en las atmósferas costeras. Los iones cloruros se incorporan a la misma desde el mar y sus efectos son más acentuados cerca de la línea costera, donde el aerosol marino transporta cantidades notables de dicho contaminante. A mayores distancias del mar, la contaminación atmosférica depende de la presencia de industrias y de núcleos poblacionales. En el caso que se valora, el principal contaminante por su frecuencia e incidencia sobre el fenómeno de la corrosión atmosférica del acero al carbono se atribuye al SO₂, que proviene de la combustión de sólidos y líquidos que contengan azufre (Tomashov, 1971).

La acción conjunta de los factores meteorológicos y contaminantes atmosféricos, determinan, la intensidad y variación de la naturaleza de los procesos corrosivos. Cuando actúan simultáneamente, aumentan sus efectos, aunque existen otros factores que influyen también en el tipo de corrosión como son: la selección óptima del material metálico, condiciones de diseño y las propiedades del óxido que se forma (Haces, 1985; Mertel, 1985).

El 90% de las instalaciones de la industria petrolera ubicadas prácticamente en la línea costera se deterioran constantemente por el fenómeno de la corrosión atmosférica. La propagación del fenómeno en el tiempo provoca serias dificultades tecnológicas durante el procesamiento de la materia prima. Ello constituye un problema que debe preverse y solucionarse una vez conocidas las causas que lo originan.

En la industria petrolera (pozos y baterías de tratamientos de crudo), también está presente el sulfuro de hidrógeno (H₂S) como otro contaminante atmosférico. Es por eso que cobra importancia evaluar la agresividad corrosiva que se genera sobre el acero al carbono mediante la determinación y evaluación de la velocidad de corrosión en las regiones seleccionadas que presentan las características antes mencionades (Rizo *et al.*, 2013).

Los principales productos de corrosión reportados en la literatura son oxihidróxidos de hierro (III) hidratados de naturaleza cristalina y en ocasiones amorfa, los que se forman sobre la superficie del acero y se denominan: lepidocrocita (γ -FeOOH) y goethita (α -FeOOH). Estudios realizados acerca de las morfologías de estos productos de corrosión han establecido que la lepidocrocita se forma como glóbulos cristalinos pequeños (cristales arenosos) o como placas finas (estructuras floridas). Se plantea en una primera etapa la aparición de γ-FeOOH que se transforma con el tiempo de exposición en α-FeOOH, dado que esta última es termodinámicamente más estable y presenta la propiedad de nuclearse y crecer sobre la superficie de la cristalita (δ -FeOOH), la cual incluso llega hasta la formación de la fase hematita (α -Fe₂O₃). En aquellas regiones donde es característica la contaminación por iones cloruros (aerosol marino), se aprecia también la formación de: magnetita (Fe₂O₄), maghemita $(\gamma - Fe_2O_3)$ y akaganeita ($\beta - FeOOH$), productos todos indicativos de un estado avanzado en la corrosión del metal (Misawa, 1974; Pacheco y Teixeira, 1990; Raman et al., 1991; Flores, 1994; Morcillo, 1999; Gómez, 2000; Ngoc-Lan et al., 2006; Hernández, 2007; Corvo et al., 2008; Li Q et al., 2008; Castañeda, 2009; Yuantai et al., 2009; Wang et al., 2013).

Figura1. Mecanismo propuesto por Misawa (a) y mecanismo propuesto por Raman (b).

a)
$$Fe \longrightarrow Fe^{+2} \longrightarrow FeOH^{+} \longrightarrow FeOOH \longrightarrow \stackrel{\acute{O}xido}{amorfo} \longrightarrow \alpha\text{--}FeOOH$$
 b)
$$\gamma\text{--}FeOOH \xrightarrow{Disolucion y} \stackrel{\alpha\text{---}FeOOH}{b} \xrightarrow{\delta\text{---}FeOOH} \xrightarrow{Reducción} Fe_3O_4 \xrightarrow{Oxidación} \xrightarrow{\alpha\text{---}FeOOH} \xrightarrow{O}_{electroquímica} \xrightarrow{\gamma\text{---}Fe_2O_3} Fe_2O_3 \xrightarrow{PeOOH} \xrightarrow{Pe_2O_3H_2O} \xrightarrow{PeOOH} \xrightarrow{Pe_2O_3H_2O} \xrightarrow{PeOOH} \xrightarrow{Pe$$

Una evolución acelerada en la formación de goethita ofrece una medida de la alta agresividad de la zona y cuanto mayor sea la rapidez de su evolución, superior se hará la contaminación que catalogará la misma. Se determinó además que la presencia de compuestos azufrados representa un incremento en la velocidad de corrosión, de modo que su efecto es más acusado que el correspondiente a la presencia de los iones cloruros, aunque el efecto conjunto de ambos contaminantes repercute de forma favorable sobre la velocidad de corrosión del metal

El análisis de los productos de corrosión formados sobre la superficie del acero, ha sido y es objeto de estudio por diferentes autores mediante el empleo de diversas técnicas analíticas, las cuales se complementan unas con otras. Entre ellas se citan: difracción de rayos X (DRX), microscopía óptica (MO), microscopías electrónicas de barrido (MEB) y transmisión (MET), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), por sus siglas en inglés, espectroscopia Mossbauer y análisis térmico diferencial (ATD), entre otras (Pacheco y Teixeira, 1990; Raman et al., 1991; Gómez, 2000; Santana y González, 2002; Leiva, 2003; Hernández, 2007; Corvo et al., 2008; Castañeda, 2009).

Es objeto de esta investigación, caracterizar productos de corrosión que se formaron sobre un acero al carbono expuesto en una estación ubicada en las inmediaciones de una zona de extracción de petróleo, para un tiempo de exposición a la atmósfera de hasta tres años,

para lo cual se emplearon diferentes técnicas de análisis instrumental. El interés de que se estudie la corrosión del acero en la citada localidad en particular, se atribuye a que dicha estación se encuentra bajo el efecto de una contaminación característica, motivada por la presencia de compuestos azufrados, por una parte, así como su proximidad a la costa Norte de Cuba en la que influye el aerosol marino por la otra. De esta manera, se comparan los resultados con los de otra estación de referencia donde solo se manifiesta la contaminación por iones cloruros.

Materiales y métodos

En nuestro país no se han reportado resultados referente a cómo influyen los contaminantes atmosféricos provenientes de la industria petrolera sobre el acero al carbono tan ampliamente utilizado en sus instalaciones. Los sitios de exposición se escogieron teniendo en cuenta la alta contaminación por compuestos de azufre que existía en la zona que se estudia (Rizo et al., 2013).

A continuación se describe la ubicación de los sitios donde se realizó el ensayo:

E-1: Estación de referencia. Situada a unos 50 m de la costa Norte, con marcada influencia de contaminación por iones Cl⁻ y ausencia notable de contaminación por compuestos de azufre.

E-2: Estación de estudio. A la distancia de 300 m de la costa Norte, con alta contaminación por compuestos azufrados e influencia del aerosol marino.

Para determinar la velocidad de corrosión se utilizaron probetas de dimensiones: 100 mm x 150 mm x 4 mm, cuya composición química se muestra en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Composición química del acero al carbono.

Elemento	Fe	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Cu	Al
Composición (%)	99,3	0,09	0,01	0,42	0,005	0,014	0,01	0,02	0,12	0,01

El resultado se obtuvo mediante la técnica de Espectrometría Multicanal Digital, la cual permitió determinar la composición química del acero, que se corresponde con la de un acero hipoeutectoide bajo en carbono de acuerdo con la Norma ASTM A366.

Los datos de velocidad de corrosión que se reportan corresponden a los períodos de tiempo siguientes: Semestrales, Anuales y Larga duración (6, 12, 24 y 36 meses) (Rizo *et al.*, 2013).

Las probetas se prepararon mecánicamente y se identificaron por estampado mecánico. Se desengrasaron con agua y detergente caliente, después se sumergieron en HCl al 50%, se enjuagaron con agua destilada e inmediatamente se secaron al aire, después se pesaron en balanza analítica con la precisión de 0.001 g, se colocaron en la desecadora y se expusieron en las estaciones de ensayo por triplicado, como se expresa en la Norma ISO 8565 (Norma ISO-8565, 1992), además, se colocaron dos probetas con el objetivo de realizar el estudio de los productos de corrosión.

Una vez finalizado el período de exposición, las probetas corroidas se sometieron a tratamiento químico para la eliminación de productos de corrosión, según lo especificado en la Norma ISO 8407 (Norma ISO/DIS 8407.3, 1986). A las dos probetas expuestas, adicionalmente se les realizó la remoción mecánica de los productos de corrosión obtenidos del anverso y reverso de la superficie, de manera conjunta para su caracterización.

Como método de captación del contaminante SO_2 se utilizó el de la filtrasita, y para los iones cloruros el del paño seco. Estos colectores se expusieron y se retiraron mensualmente en las dos estaciones de ensayo, luego se analizaron en el laboratorio según las normas cubanas: NC 12-01-08 y NC 12-01-09 (Norma Cubana NC-12-01-09, 1988).

Los productos en forma de polvos o capas adheridos sobre las probetas metálicas de acero, se caracterizaron mediante diferentes técnicas de análisis instrumental, las cuales se relacionan a continuación.

Las fases de las capas de óxidos se determinaron mediante DRX, utilizando un difractómetro marca PANalytical modelo X'Pert PRO con las siguientes condiciones: ánodo de Cu (λ=1,5406 Å) operado a: 45 kV - 40 mA, tamaño de paso: 0,02°; tiempo por paso: 40 s en un intervalo angular de: 4°-70° en 2 Theta. La identificación cualitativa de las fases presentes en los productos de corrosión se realizó con ayuda de la cartoteca ASTM (Cartoteca JCPDF, 1988).

Se estudió la morfología de los óxidos presentes en las probetas mediante el microscopio electrónico de barrido PHILIPS, modelo XL 30 con filamento de tungsteno, detector de EDX marca EDAX. El área de muestra analizada fue de 1 cm², se seleccionaron zonas bien diferenciadas de las probetas (con pocos y abundantes productos de corrosión). Se tomaron micrografías a diferentes aumentos, según el tamaño y tipo de los productos. Con el detector de EDX y con la microsonda dispersiva en longitud de onda acoplado al MEB se identificaron los elementos presentes en los productos de corrosión, barriendo desde 230 hasta 150 nm.

Las muestras para el estudio por FTIR se analizaron por la técnica de pastilla en condiciones semicuantitativas, mezclando 0.001 g de muestra con 0.06 g de KBr. Los espectros se obtuvieron en espectrómetro FTIR modelo Génesis, de la firma Mattson. El procesamiento de los espectros se realizó con el software Nicolet's OMNIC, versión 5.0a (Librería Nicolet FTIR).

Resultados y discusión

La clasificación de la agresividad corrosiva de la atmósfera se realizó teniendo las dos variantes establecidas en la Norma ISO 9223 (Norma ISO 9223, 1992). Según la velocidad de corrosión obtenida en las dos estaciones de ensayo durante el primer año de estudio, la agresividad de la atmósfera se clasifica como muy elevada (C5) (Cuadro 2). Con relación a los niveles de deposición de iones cloruro, la estación E-1 se clasificó de S_2 (60 < S \leq 300 mg/m² d), mientras que la estación E-2 se clasificó de S_1 (3 < S \leq 60 mg/m² d). En cuanto a la contaminación por dióxido de azufre es la estación E-2 la que posee los mayores valores, clasificándose de P_2 (35 < P \leq 80 mg/m² d), lo que se corresponde con el medio en que se encuentra ubicada y la estación E-1 de P_1 (10 < P \leq 35 mg/m² d) (Cuadro 2).

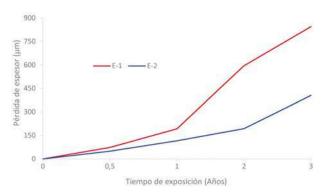
Cuadro 2. Resultados de velocidad de corrosión anual.

Variables	Velocidad corrosión Anual		
	E-1		
Corrosión (µm/año)		191.00	C5
Cl- (mg/m ² d)		68.82	S_2
SO_2 (mg/m ² d)		18.06	P_1^2
	E-2		
Corrosión (µm/año)		116.00	C5
Cl- (mg/m ² d)		37.21	S_2
SO_2 (mg/m ² d)		39.75	P_2^{r}

Se grafican los resultados de pérdida de espesor (µm) en el tiempo de exposición para cada estación de ensayo (Figura 2). En general, la pérdida de espesor en el acero al carbono es similar en ambos sitios de exposición, crece en el tiempo. Sin embargo, en la estación E-1 (ambiente marino) es más pronunciado este efecto que en la estación E-2 (ambiente marino-industrial) (Rizo *et al.*, 2013).

La interacción entre la atmósfera como medio corrosivo más amplio con la superficie de los materiales metálicos conducen a los procesos de corrosión. Estos procesos ocurren a través de las películas formadas por los diversos productos corrosión del metal, que se forman espontáneamente por la reacción con las sustancias agresivas de la atmósfera.

Figura 2. Pérdida de espesor del acero al carbono en dos estaciones de ensayo en función del tiempo de exposición.

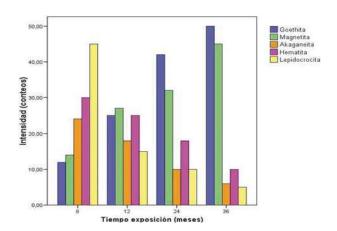


El efecto barrera de los productos de corrosión que se generan frente a un ambiente dado depende de las características y propiedades de las películas que lo integran. Sus propiedades, dígase espesor, uniformidad, compacidad, porosidad, solubilidad, fragilidad y adherencia, influyen en la velocidad de corrosión y la morfología del metal subyacente (Raman et al., 1991; Yuantai et al., 2009; Wang et al., 2013).

El estudio de los productos de corrosión mediante el empleo de diferentes técnicas de análisis instrumental para cada una de las estaciones estudiadas se presenta a continuación.

Los productos de corrosión que se identificaron por DRX en la estación E-1 y los correspondientes difractogramas para cada tiempo de exposición del metal se muestran en las figuras 3 y 4.

Figura 3. Resultados obtenidos por DRX en E-1.



Los productos mayoritarios que se forman en E-1 son: lepidocrocita, goethita, magnetita y akaganeita, estos últimos se asocian fundamentalmente a la presencia de contaminación por iones cloruros como una consecuencia directa de la cercanía a la costa.

Aunque solo se realizaron mediciones semicuantitativas, la lepidocrocita aparece en mayor concentración a menores tiempos de exposición, luego, la misma decrece y entonces ocurre un aumento de la goethita, cuestión esta que destaca un aumento de la agresividad con el tiempo en esta estación de ensayo (Haces, 1985; Mertel, 1985; Gómez, 2000; Corvo et al., 2008).

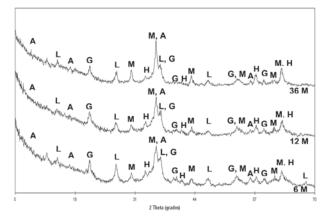
En los difractogramas se aprecia la formación de magnetita con picos agudos y estrechos, ya desde el primer año de exposición a la atmósfera, la cual incrementa su intensidad con el transcurso del tiempo, según mecanismo propuesto por Raman, con lo cual se corrobora el carácter altamente agresivo que se manifiesta en la citada estación.

Otro compuesto que puede identificarse es la forma hidratada de la maghemita (γ -Fe₂O₃.H₂O), que al presentar una similar estructura cúbica con parámetros de celdas similares al de la magnetita (espinelas inversas), no posibilita su diferenciación por DRX, debiendo emplearse en este caso la espectrometría Mossbauer.

Se señala además la formación de la fase β -FeOOH, característica de zonas costeras con altos contenidos de iones cloruros, la cual se propone que se forme en lugar de la goethita y su presencia debe estar asociada a la formación de magnetita en la herrumbre, lo cual se encuentra en estrecha relación con una elevada velocidad de corrosión en esta estación.

Aparece también como un resultado novedoso en esta investigación, la formación de la fase hematita $(\alpha - F_2O_3)$, óxido termodinámicamente estable, poco reportado en la literatura como producto de corrosión del acero bajo aleado en la atmósfera (Caroteca TCPDF, 1988; Librería Nicolet FTIR).

Figura 4. Difractogramas de productos de corrosión en E-1.



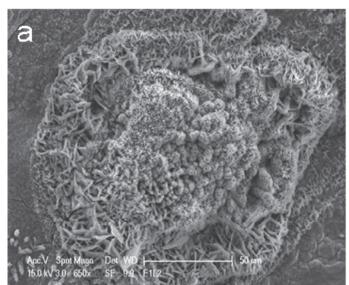
Fases cristalinas identificadas por DRX: L= lepidocrocita, G = goethita, M = magnetita, H = hematita, A = akaganeita.

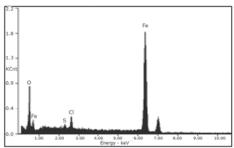
En las micrografías de las Figuras 5a y 5b se observa el grado de deterioro que experimentaron las probetas en la estación E-1. Esta película es porosa y desprotege la superficie del metal base, favoreciendo la captación de contaminantes entre las cavidades, que junto a la humedad forman un electrolito que acelera el proceso corrosivo.

Se produce el crecimiento de núcleos de goethita a expensas del hierro disuelto procedente de la lepidocrocita, lo cual genera la formación de pequeñas agujas en forma de «motas de algodón». Aparecen además estructuras aciculares difusas, esponjosas y se presentan numerosos cráteres con partículas de color negro en su interior, lo que se atribuye a la fase magnetita, la cual se identificó por DRX (Jaen y Araque, 2006).

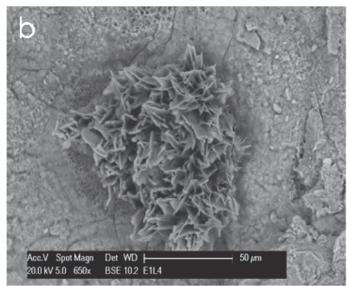
El análisis EDX de la película de óxido formada, revela la presencia del Fe y O en un alto porcentaje atómico en ambos casos, lo cual pone en evidencia la formación de oxihidróxidos de hierro ya identificados por DRX. Como contaminantes se destaca la presencia del Cl en ($\approx 3-4\%$ at.) y se observa además el S ($\approx 1\%$ at.), lo cual indica una elevada deposición de iones cloruros y sulfatos provenientes del aerosol marino, lo cual ya se encuentra reportado por este mismo autor en esta estación (Gómez, 2000).

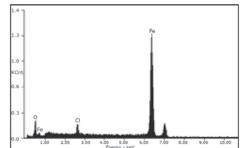
Figura 5. (a) Morfología de producto de corrosión primer (a) y tercer (b) año exposición.





Elemente	%	%	
Elemento	Peso	átomo	
O K	05.45	16.51	
CIK	02.80	03.83	
Fe K	91.75	79.66	





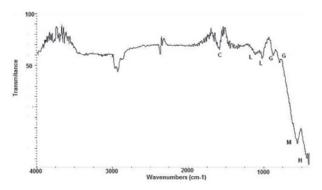
Elemento	% Peso	% átomo
ΟK	13.63	34.94
SK	00.85	01.08
CIK	02.82	03.26
Fe K	82.70	60.71

En la Figura 6 se expone el resultado obtenido mediante espectrometría FTIR, luego de transcurrir tres años de exposición del metal a la atmósfera.

Se identifican mediante FTIR, las bandas de absorción características de las diferentes fases de oxihidróxidos de hierro, que ya se detectaron por DRX. Este método tiene la ventaja de poder caracterizar ambos tipos de compuestos, cristalinos y amorfos. Se observa la presencia de lepidocrocita, que se caracteriza por dos

picos de absorción, con bandas de deformación Fe-OH localizadas en 1020 y 1152 cm⁻¹ respectivamente. De igual forma ocurre con las bandas de deformación Fe-OH de la goethita, las cuales se ubican en 890 y 798 cm⁻¹. Aparece además como un hombro, una banda fuerte e intensa en 560 cm⁻¹, la cual se asocia con la formación del compuesto magnetita (enlace Fe-O), así como una banda de poca intensidad en 467 cm⁻¹ atribuible a la hematita, lo cual corrobora lo obtenido por DRX.

Figura 6. Espectro FTIR de productos de corrosión en E-1.

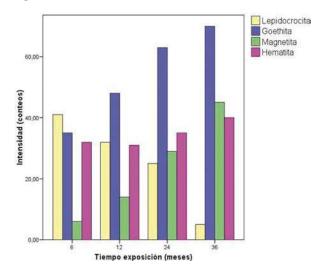


Fases identificadas por FTIR: L= lepidocrocita, G= goethita, M= magnetita, H= hematita, C= carbonatos.

En el espectro se observa la presencia de bandas intensas asociadas a carbonatos (1500 cm⁻¹), lo cual confirma la aparición de estos compuestos como parte de la contaminación presente en el polvo atmosférico (carbonatos de calcio y/o magnesio, manganeso), presentes además en el aerosol marino.

En las Figuras 7 y 8 se grafican las fases de productos de corrosión que se identificaron por DRX en la estación E-2 y los difractogramas para los diferentes tiempos de exposición del metal a la atmósfera.

Figura 7. Resultados de DRX en E-2.

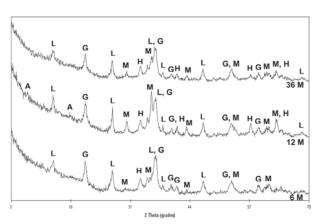


Los productos de corrosión que se identifican en una mayor concentración en la estación E-2 son: lepidocrocita, goethita y magnetita. No se observa la presencia de la fase akaganeita, lo cual nos brinda información en relación a la menor agresividad corrosiva en esta estación si se compara con los resultados obtenidos en E-1.

Al igual que en E-1, la fase lepidocrocita aparece en mayor concentración a menores tiempos de exposición, la misma decrece y en su lugar ocurre un aumento de la goethita.

En los difractogramas se observa la formación de lepidocrocita y goethita con picos agudos y estrechos desde el primer año de exposición a la atmósfera, los cuales disminuyen su intensidad con el transcurso del tiempo, según mecanismo propuesto por Misawa, lo cual posibilita la información en cuanto al carácter agresivo, aunque ligeramente atenuado, como causa de la naturaleza de los productos de corrosión que se forman en esta estación (Morcillo, 1999).

Figura 8. Difractogramas de productos de corrosión en E-2.



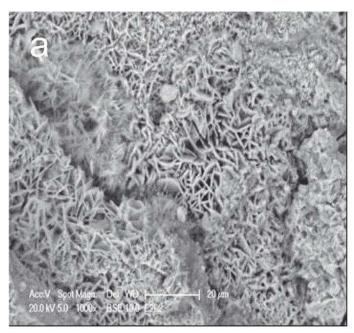
Fases cristalinas identificadas por DRX: L = lepidocrocita, G = goethita, M = magnetita, H = hematita, A = akaganeita.

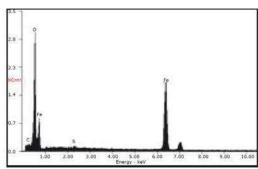
Las morfologías de los productos de corrosión que se forman en E-2, presentan una estructura superficial menos porosa y con escasas grietas, son mucho más adherentes y compactos que los generados en la estación E-1, resultado que ya ha sido reportado por otros autores (Rosales, 1997; Jaen y Araque, 2006; Castaño *et al.*, 2010; Jaen *et al.*, 2011; Díaz, 2013).

Las micrografías obtenidas como resultado del análisis de productos de corrosión por MEB, se muestran a continuación (Figuras 9a y 9b). El análisis EDX de la película de óxido formada, revela la presencia del Fe y O en un alto porcentaje atómico en ambos casos, lo cual evidencia la formación de los oxihidróxidos de hierro ya identificados por DRX. Como

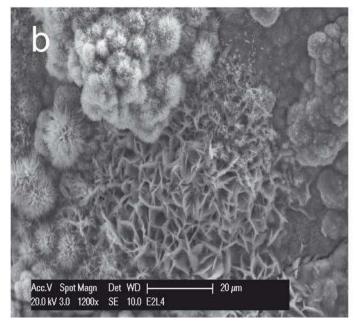
contaminantes se destaca la presencia del Ca y Mn en≈ 2% at. y se cuantifica además el S (≈1% at.), que informa en relación con la deposición de compuestos presentes en el polvo atmosférico (material particulado), sulfatos provenientes del aerosol marino y compuestos azufrados propios del proceso de prospección petrolera en la zona.

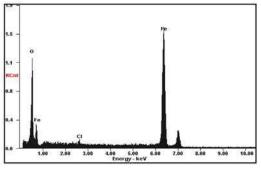
Figura 9. Morfología de productos de corrosión primer (a) y tercer (b) año de exposición.





Elemento	% Peso	% átomo
CK	04.73	10.98
ОК	33.24	57.86
SK	00.59	00.51
FeK	61.44	30.64



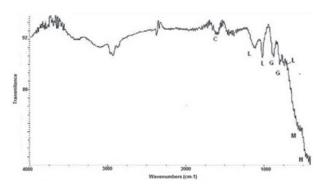


Elemento	% Peso	% átomo
OK	19.25	45.27
CIK	00.89	00.94
FeK	79.86	53.79

Es posible identificar mediante FTIR, las bandas de absorción características de las diferentes fases de oxihidróxidos de hierro, que ya se detectaron por DRX. Se observa la presencia de lepidocrocita, que se identifica por sus dos picos de absorción característicos con bandas de deformación Fe-OH localizadas en 1020 y 1152 cm⁻¹. De igual forma ocurre con las bandas de deformación Fe-OH de la goethita, que se ubican en 890 y 798 cm⁻¹. Se observa además como un hombro, una banda fuerte e intensa en 560 cm⁻¹, asociada con la formación del compuesto magnetita (enlace Fe-O), así como una banda de poca intensidad que aparece en 467 cm⁻¹ atribuible a la hematita. (Figura 10)

En el espectro se observan, además, bandas intensas correspondientes a los carbonatos (1500 cm⁻¹), lo cual confirma la aparición de estos compuestos como parte de la contaminación ambiental presente en el polvo atmosférico (carbonatos de calcio y/o magnesio, manganeso).

Figura 10. Espectro FTIR de productos de corrosión en E-2.



Fases identificadas por FTIR: L= lepidocrocita, G = goethita, M = magnetita, H = hematita, C = carbonatos.

Conclusiones

De los resultados del análisis de fases por DRX se plantea que en la estación E-1 el principal producto de corrosión que se forma es la magnetita (Fe $_3$ O $_4$), además de β -FeOOH y α -FeOOH desde el primer año de exposición. Se observan productos de corrosión de gran tamaño por MEB y se denota en los resultados de la microsonda la presencia de contaminación por azufre y cloro.

En E-2, el principal producto de corrosión que se forma una vez transcurridos los tres años de exposición a la atmósfera es la fase $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethita), a expensas de la $\gamma\text{-FeOOH}.$ No se forma la fase $\beta\text{-FeOOH}.$ Por MEB se observan las morfologías típicas de dichos productos de corrosión, así como la presencia de contaminación por: azufre, cloro, calcio y manganeso.

Con tales resultados se corrobora lo obtenido en el ensayo de agresividad corrosiva a la atmósfera para el acero que se investigó, donde se pone en evidencia la mayor agresividad corrosiva de la estación E-1 respecto a E-2, lo cual se encuentra en correspondencia con la naturaleza de los productos de corrosión formados en cada una de ellas.

Agradecimientos

Al Lic. Blas Alexander Delgado Guedez (PDVSA-INTEVEP), por sus valiosos conocimientos, disponibilidad y colaboración, al permitirnos utilizar sus instalaciones en la realización de este trabajo.

Literatura citada

CARTOTECA JCPDF, 1988.

Castañeda, E. 2009. Estudio sobre la influencia del cromo en la velocidad de corrosión de los aceros patinables. Tesis Maestría en Ciencias Técnicas. Universidad Nacional de Colombia. Medellín. Colombia.

CASTAÑO, J. G., Botero, C. A., Restrepo, A. H., Agudelo, E. A., Correa, E., Echeverría, F. 2010. Atmospheric corrosión of carbón steel in Colombia». Corrosion Science. (52): 216-223.

Corvo, F., Pérez, T., Dzib L.R, Martin Y., Castañeda, A., et al. 2008. Outdoor – indoor corrosión of metals in tropical coastal atmospheres. *Corrosion Science*. (50): 220-230.

DiAz, I. 2013. Corrosión atmosférica de aceros patinables de nueva generación. Tesis Doctoral en Ciencias Técnicas. Universidad Complutense de Madrid. España.

FLORES, S. 1994. Contaminantes salinos solubles en los productos de corrosión atmosférica del acero al carbono y zinc. Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. CENIM. Madrid. España.

Gómez, J. L. Estudio corrosivo sobre cuatro metales en estaciones cubanas del proyecto MICAT. Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. 2000. CEINPET. La Habana, Cuba.

HACES, C. Principales mecanismos de los productos de corrosión en el Clima Tropical de Cuba. 1985. Tesis Doctoral en Ciencias Químicas. CNIC. La Habana, Cuba.

Hernández, C. 2007. Estudio comparativo de productos de corrosión atmosférica del acero al carbono, tratados con extractos acuosos de productos naturales. Tesis Maestría Ciencias Químicas. Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología. Universidad de Panamá. República de Panamá.

- JAEN, J. A., Araque, L. 2006. Caracterización de los productos de corrosión de aceros al carbono en el clima tropical marino de Sherman. *Tecnociencia*. (8): 49-63.
- JAEN, J. J., Adames, O., Iglesias, J., Hernández, C. 2011. Caracterización de la pátina protectora del acero patinable ASTM A709 HPS 70W del puente Centenario». *Tecnociencias*. (13): 81-98.
- Leiva, P. 2003. Estudio de los productos de corrosión del acero expuesto en una atmósfera costero industrial de Cuba. Tesis Maestría en Ciencias Físicas. INSTEC. La Habana. Cuba.
- Li Q, X., Wang, Z. Y., Han, W., Han, E. H. 2008. Characterization of the rust formed on weathering steel exposed to Qinghai salt lake atmosphere. *Corrosion Science* (50): 365 -371.

LIBRERÍA NICOLET FTIR.

- Mertel, J. Peculiaridades de la corrosión atmosférica del acero de bajo contenido de carbono en Ciudad de la Habana y sus implicaciones técnico económicas. 1985. Tesis Doctoral en Ciencias Técnicas. La Habana, Cuba.
- MISAWA, T., Asami, K., Hashimoto, K., Shimodaira, S. 1974. The Mechanism of Atmospheric Rusting and the Protective Amorphous Rust on Low Alloy Steel. *Corrosion Science*. (24): 279-284.
- Morcillo, M. 1999. Corrosión y Protección de metales en las atmósferas de IBEROAMERICA. (Parte I). Mapas de Corrosividad Atmosférica. Proyecto MICAT. Editorial Salué. España: p. 807.
- NGOC-LAN, T., Phuong-Thoa, N., Nishimura, R., Tsujino, Y. 2006. Atmospheric corrosion of carbon steel under field exposure in the southern part of Vietnam. *Corrosion Science* (48): 179-192.
- Norma Cubana NC-12-01-08. 1988. Sistemas de normas para la protección contra la corrosión. Determinación del contenido de dióxido de azufre en la atmósfera. Método de análisis químico.
- Norma Cubana NC-12-01-09. 1988. Sistemas de normas para la protección contra la corrosión. Determinación del contenido de cloruros en la atmósfera. Método de análisis químico.

NORMA ISO 9223.1992.

- Norma ISO 9226.1992.1992. Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres. Determination of corrosion rate of standard specimens for evaluation of corrosivity.
- NORMA ISO/DIS 8407.3 1986. Metals and alloys.- Procedures for removal of corrosion products from corrosion test specimens.
- Norma ISO-8565. 1992. Metals and alloys-atmospheric corrosion testing. General requirements for field.
- Pacheco, A. M., Teixeira, M. G. 1990. Initial stages of chloride induced atmospheric corrosion of iron; an infrared spectroscopic study. *British Corrosion Journal.* (25): 57-59.
- RAMAN, A., Kuban, B., Razvan, A. 1991. The application of Infrared Spectroscopy to the study of Atmospheric Rust System. *Corrosion Science*. (32): 1295-1306.
- Rizo, I., Adames, Y., Rivera, Y. 2013. Estudio de la corrosión atmosférica del acero al carbono en zonas petrolíferas de la costa norte occidental de Cuba. Revista CNIC (44): 216-228.
- Rosales, B. M. 1997. Mapa de Corrosividad Atmosférica de Argentina. Editorial CITEFA, Argentina. p 366.
- Santana, J. J., González, J. E. 2002. 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. *Corrosion Science*. (44): 259-261.
- Tomashov, N. D. Theory of Corrosion and Protection of Metals. 1971. Ediciones Revolución. La Habana, Cuba p. 367-389.
- Wang, Z., Liu, J., Han, R. 2013. Study of the corrosion behavior of weathering steel in atmospheric environments. *Corrosion Science* (67): 1 -10.
- YUANTAI, M., Ying, L., Wang, F. 2009. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content. *Corrosion Science* (51): 997 1006.

Este artículo es citado así:

Gómez-Pascual, J. L., I. Rizo-Alvarez. 2015. Caracterización de productos de corrosión del acero al bajo carbono en atmósferas contaminadas por compuestos de azufre. *Tecnociencia Chihuahua 9(3)*: 160-170.

Resumen curricular del autor y coautores

Jorge Lorenzo Gómez Pascual. Terminó su licenciatura en 1976, año en que le fue otorgado el título de Licenciado en Química por la facultad de Química de la Universidad de la Habana. Doctor en Ciencias Químicas y categoría científica de Investigador Titular desde el año 2000 y 2002 respectivamente. Se ha destacado en la esfera de las investigaciones químicas en: Corrosión Atmosférica y Química Analítica. Ha obtenido más de 50 resultados científicos, entre los que se encuentran: Mapa Iberoamericano de Corrosividad Atmosférica (Proyecto MICAT), Contribución al estudio de la contaminación por metales en sedimentos costeros, Establecimiento de metodologías para la cuantificación de As y Hg en muestras ambientales entre otras. Ha publicado más de 50 artículos científicos en revistas y eventos internacionales como: Revista Cubana de Química, Memorias III Congreso Iberoamericano de Corrosión y Protección Brasil 1989, Revista tecnológica Cubana, Revista Hyperfine Interaction, Revista CNIC, Pinturas y Acabados Industriales, Revista científica virtual de materiales, Memorias V Congreso Colombiano de Corrosión, Memorias 7 th Congreso Iberoamericano de corrosión, Revista Corrosion Science, Memorias XXVII Congreso Latinoamericano de Química, Revista Internacional de Contaminación Ambiental, Revista Environmment Monitor Assesment. Ha participado en más de 200 eventos científicos, de ellos más de 100 internacionales. Resultado de Mayor Relevancia Científica Mapa Iberoamericano de Corrosión Atmosférica Reconocimiento por la labor desplegada al frente del Tribunal de la Categoría de Investigador Titular y Auxiliar del Ministerio de Comercio Interior. Presidente del Tribunal para la categorización de Investigadores Auxiliares del CEINPET, miembro del Consejo Científico del CEINPET y secretario de la Comisión de Trabajo Ramal Química del mismo, miembro del Consejo Científico de la Facultad de Química del Instituto Superior Politécnico Jose Antonio Echevarría (ISPJAE), presidente de la Filial CEINPET de la Sociedad Cubana de Química, tutoría de Tesis de maestría en Química Orgánica, tutoría de Tesis de maestría en Corrosión, tutoría de Tesis de Doctorado por modalidad libre, Oponencia de 4 Tesis de maestría en Química Ambiental y dos tesis de Doctorado en Corrosión, participación en tribunales para la defensa de doctorados y maestrías.

ILEANA RIZO ALVAREZ. Terminó su ingeniería en 1993, año en que le fue otorgado el título de Ingeniero químico en la Facultad de Ingeniería Química del Instituto Superior Politécnico José Antonio Echevarría (ISPJAE). Realizó estudios de postgrado en el Centro Nacional de Investigaciones Científicas, donde obtuvo el grado de Maestro en Ciencias en el área de Corrosión en 2005. Desde 1993 labora en el Centro de Investigación del Petróleo y posee la categoría de Investigador Auxiliar. Es miembro del comité de Expertos de Corrosión de la unión CUPET. Su área de especialización es la corrosión atmosférica y la protección catódica. Ha dirigido 2 tesis de maestría. Es autora de 28 artículos científicos y ha presentado más de 50 ponencias en eventos científicos, incluidos congresos. Ha impartido 3 cursos de postgrado. Ha dirigido 2 proyectos de investigación y ha sido responsable de diferentes etapas en proyectos afin con la actividad que realiza.