

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería
Metalúrgica



**CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DE ACEROS PATINABLES DE
NUEVA GENERACIÓN**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Iván Díaz Ocaña

Bajo la dirección de los doctores

Manuel Morcillo Linares
Daniel de la Fuente García

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



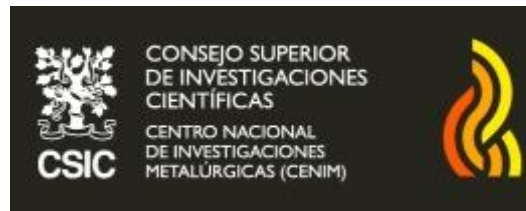
**“CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DE ACEROS PATINABLES DE
NUEVA GENERACIÓN”**

TESIS DOCTORAL

Iván Díaz Ocaña

Bajo la dirección de los doctores:

Manuel Morcillo Linares y Daniel de la Fuente García



Departamento de Ingeniería de Superficies, Corrosión y Durabilidad

CENTRO NACIONAL DE INVESTIGACIONES METALÚRGICAS (CENIM)

AGENCIA ESTATAL CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

(CSIC)

MADRID, 2012

i. AGRADECIMIENTOS

Cualquiera que haya pasado por esta situación sabe perfectamente lo especial que es este momento, no solamente por mostrar gratitud y recordar vivencias y compañeros encontrados por el camino, sino porque supone el punto y final de algo que ha requerido mucho esfuerzo.

Para ser sincero, siempre había pensado que este apartado sería muy sencillo de redactar pero, en realidad, no lo es, y siento bastante temor porque no quisiera defraudar a personas que, merecidamente y con ilusión, esperan leer mi humilde agradecimiento hacia ellos. Por ello, trataré de vencer mi despiste natural siguiendo un orden cronológico desde mi llegada al Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM); orden que no coincide con la importancia de las personas puesto que solamente ellos y yo sabemos nuestro grado de compañerismo.

La primera persona que encontré en el CENIM fue el ahora Dr. Jesús Manuel Vega Vega. Era mi "rival", los dos íbamos a reunirnos con la persona encargada de la selección, el Dr. Fernando Viejo. Rápidamente me di cuenta de que de haber una única beca, sería él el elegido, su cara bondadosa, reflejo del alma, habría hecho el resto. Afortunadamente existían dos becas, que finalmente la Agencia Estatal CSIC nos concedió, y ambos fuimos aprendiendo juntos mientras sufríamos y avanzábamos en nuestras respectivas investigaciones. Qué buenos momentos pasé con mi caballito de Troya, como así le llamo, y ¡qué gran amigo!

Más tarde conocí al que por aquel entonces era el Director del CENIM, el Profesor Manuel Morcillo Linares, sin saber que sería uno de los pilares y directores de la Tesis. Existen muchas razones sinceras por las que darle las gracias, desde la oficial, me dio la oportunidad de iniciarme en el mundo de la investigación, hasta la más personal, siempre me mostró confianza, cariño y respeto, algo que desafortunadamente no suele ser habitual. Sin embargo, me gustaría destacar su enorme capacidad de trabajo y organización mental, de las que tanto me he aprovechado en la discusión de los resultados. Es una institución en el campo de la corrosión atmosférica y su apellido, aunque de difícil pronunciación para extranjeros, siempre fue mi tarjeta de visita en el exterior.

La Dra. Belén Chico fue mi compañera de despacho, mi perro lazarillo y amiga coetánea. Ella se encargó de orientarme en mi etapa inicial, siempre ha estado a mi lado y su disposición para ayudarme ha sido incondicional. Muchas gracias Belén.

Después vinieron el resto de integrantes del grupo CAPA: D. Miguel Ángel Castadot (Miliki), siempre con alegría, me enseñó los entresijos del CENIM y el uso de máquinas tan desconocidas para mí como una sierra de calar, una taladradora de columna e incluso un equipo para soldar. Sin embargo, lo que más valoro es su actitud positiva ante la vida. Echaré en falta a mí último abuelito vivo, aunque el adjetivo, menos cariñoso, me lo reservaré por pudor. Después está el Dr. Joaquín Simancas, ciudadrealeño como yo, cuya bondad hacia todos es internacional. Nunca olvidaré su llamada cuando me encontraba en Medellín.

El siguiente en aparecer fue el Dr. Daniel de la Fuente, el otro pilar y director de la Tesis. Siempre agradeceré su disposición para agilizar aquellos inconvenientes que dificultaban el progreso de la investigación, su valiosa ayuda en la redacción del manuscrito y, especialmente, que me permitiera, junto con el Dr. Manuel Morcillo, realizar varias estancias en el extranjero de las que guardo grandísimos recuerdos.

Al Dr. Desmond Cook o Dr. Rust, como así se hace llamar, he de agradecer que autorizase mi estancia en el Departamento de Física de la Universidad Old Dominion University (Norfolk, USA). Aunque siempre pensé que podría haber aprendido aún más, no sería justo dejar de reconocer que consiguió transmitirme lo que para él supone analizar herrumbres; un reto con solución y no un problema. Sin embargo, hay algo aún más importante que debo agradecerle; haber conocido a Jack Mills y Heather Scott, dos personas que me ayudaron hasta el sonrojo, que convertían mis problemas en suyos y me trataron como a un miembro más de su familia. Tampoco puedo olvidar a Thomas y Arthur, los otros dos integrantes de nuestra pequeña familia americana.

De igual forma quiero agradecer al Profesor Jorge Calderón por recibirme en la Sede de Investigación Universitaria (SIU) de la Universidad de Antioquia (Medellín, Colombia). Sin él y la reciente Dra. Paula Montoya mi estancia no hubiera sido tan fructífera en lo personal y profesional. En la SIU todo fueron facilidades y conocí a muchos estudiantes que me hicieron

sentir la amabilidad colombiana. Desafortunadamente no soy capaz de enumerarlos a todos sin omitir a la mayoría, así que dejémoslo así. En Medellín, también descubrí a una gran familia: Lorena, Cristina, Fabián y Juan Pablo. La única frustración que recuerdo es no haber conseguido que Juan Pablo aprendiese a rodar una peonza; al menos aprendió un sinónimo de trompo, seguro que no hay muchos colombianos que lo sepan.

Me gustaría mostrar mi respeto y admiración por los doctores Eduardo Otero, Sebastián Feliú y Juan Carlos Galván. Todos ellos, a su manera, puntualmente y de forma continuada, arrojaron luz y me enseñaron cuando yo no era capaz de más.

Finalmente se incorporaron nuevas personas a la reducida familia que forma el grupo CAPA: Heidys Patricia Cano y Antonio Baz. Muchas gracias Heidys por tu ayuda con mi querido ensayo Cebelcor, me ahorraste unas cuantas taquicardias y perdona por preguntarte tantas veces como se escribe tu nombre. Antoñito fue el último en llegar, un digno sustituto de Jesusito, y aunque cuenta unos chistes a la altura del difunto Eugenio, sabe que lo aprecio. De ahora en adelante podremos quedar los lunes al sol.

Sin lugar a dudas, el mayor obstáculo de la Tesis fue la fabricación de nuestro material de ensayo y el correspondiente procesado del mismo. Por tanto, de igual magnitud debe ser el agradecimiento para todos aquellos que ayudaron a solventarlo. Muchas gracias al grupo de investigación que lidera el Profesor Sebastián F. Medina Martín (Chano) y, especialmente, al ayudante más trabajador que, ahora, todos echarán de menos en el CENIM, Fernando Federico. También merece un enorme agradecimiento el Profesor Yvan Houbaert y su equipo de investigación, que en sus instalaciones de Gante nos permitieron realizar la laminación de los aceros.

Como es lógico existen muchas otras personas que, día a día, han hecho posible esta investigación y, a la vez, se han encargado de mi formación. Por eso me gustaría agradecer a las unidades asociadas del CENIM (análisis químico, difracción de rayos X y metalografía) toda su ayuda. Muchas gracias Mery, Esther, Javi, Chus, Víctor, César, etc.

Para ir acabando quiero agradecer a todos los integrantes del Departamento de Ingeniería de Materiales, Degradación y Durabilidad haberme acogido en su seno y compartir profesión,

anécdotas y chascarrillos. Sabía que estaban ahí tanto para cuestiones científicas como para discusiones ociosas en lugares menos formales (bares). Gracias a M^a Lorenza, Cristinita, Irene, Mónica, Violeta, Amir, David, Emilio, Diana, Edgar, Rodrigo, Laura, Santi, Óscar, Manuel, etc.

En lo personal, quiero dar las gracias a un amigo que ha evitado que me distanciara permanentemente del resto de amigos de mi infancia, D. Ángel Fernández Castillo. Lillo, siempre está ahí para informarme de planes y mostrarme que había algo más que trabajo.

Por último, debo agradecer a mis padres, Pío y Victoria, y estos sí son los más importantes pues me han dado todo en la vida, así como a mi hermana Marta de la que tan orgulloso estoy.

ii. RESUMEN

Los aceros patinables, "low alloy steels" o "weathering steels" como se les denomina en la literatura sajona, describen una clase de aceros estructurales de baja aleación y alto límite elástico, que experimentan en atmósferas de baja agresividad (rural, urbana e industrial ligera) menor corrosión que el acero al carbono y además poseen superiores propiedades mecánicas, por lo que constituyen un material idóneo para sustituir al acero al carbono en estructuras de larga duración.

De forma genérica, se pueden definir como aceros suaves, con un contenido en carbono inferior al 0,2 % en peso, a los que se han adicionado principalmente Cu, Cr, P y Ni como elementos aleantes en una cantidad global no superior al 3-5 % en peso. Inicialmente, aumentan el coste de la estructura en un 20 % con respecto al acero al carbono debido a su especial composición, sin embargo, poseen mayor resistencia a la corrosión y no necesitan ser pintados ni requieren operaciones de repintado de mantenimiento, siendo normalmente más rentables en ambientes de moderada agresividad que el acero al carbono pintado, después de 15 años en servicio.

El comportamiento de los aceros patinables depende extraordinariamente de las características ambientales de la atmósfera donde son expuestos. En la literatura existe consenso en cuanto al uso de aceros patinables en ambientes rurales y urbanos, no ocurriendo lo mismo en ambientes industriales y marinos. Al menos, en estos dos últimos ambientes es necesario establecer, respectivamente, un nivel crítico de SO_2 y salinidad (Cl) que no conviene superar para mantener las propiedades protectoras de la herrumbre frente a la corrosión atmosférica y que permitan en la práctica la utilización del acero patinable sin pintar. Sin embargo, estos niveles críticos (SO_2 y Cl) no están claramente definidos, limitando la aplicabilidad de los aceros patinables sin pintar.

Ello ha dado lugar últimamente a la aparición de aceros patinables avanzados, incorporando níquel en su composición, de mayor resistencia a la corrosión atmosférica, especialmente en atmósferas marinas. Sin embargo, no se dispone de mucha información sobre la corrosión atmosférica de este tipo de material.

El estudio que se presenta en esta Memoria, constituye la primera investigación en profundidad realizada en España sobre la corrosión atmosférica de aceros patinables convencionales y avanzados.

Mediante la técnica de refusión por electroescoria, se fabricaron en las instalaciones del CENIM 14 aceros modificando la composición con respecto al acero al cobre (Fe – 0,29 % Cu), realizando combinaciones de los tres elementos aleantes, Cu, Cr y Ni, a las siguientes concentraciones nominales:

Cu: 0,3 % ; 0,5 % y 1,0 % Cu

Cr: 0 % y 0,5 %

Ni: 0 % ; 1,0 % ; 2,0 % y 3 %

De todos ellos, 7 aceros van a centrar la investigación que se expone en la presente Tesis:

Aceros 1: 0,29 % Cu ; 0,12 % Ni y 0,08 % Cr (acero al cobre)

Aceros 4: 0,27 % Cu ; 0,92 % Ni y 0,07 % Cr (acero patinable avanzado)

Aceros 5: 0,27 % Cu ; 1,69 % Ni y 0,07 % Cr (acero patinable avanzado)

Aceros 6: 0,28 % Cu ; 2,83 % Ni y 0,08 % Cr (acero patinable avanzado)

Aceros 7: 0,26 % Cu ; 0,12 % Ni y 0,50 % Cr (acero patinable convencional)

Aceros 11: 0,54 % Cu ; 0,11 % Ni y 0,54 % Cr (acero patinable convencional)

Aceros 14: 0,50 % Cu ; 2,38 % Ni y 0,46 % Cr (acero patinable avanzado)

En la investigación que se presenta en esta Memoria se acude a un número importante de técnicas experimentales:

- a. Ensayos naturales de un año de exposición en un amplio espectro de condiciones atmosféricas, desde las menos agresivas (atmósferas rural y urbana de El Pardo y Madrid respectivamente) a las atmósferas industriales de Avilés y Kopisty (República Checa), y a las atmósferas marinas moderadas de Cabo Vilano 30 y 75, con distinto grado de salinidad (30 y 75 mg Cl⁻/m²d), para así conocer el umbral de salinidad atmosférica donde pudiera utilizarse este tipo de aceros patinables.

- b. Ensayos acelerados cíclicos de humectación/secado, del tipo Cebelcor (en el CENIM) y tipo SAE J2334 (en la Universidad Old Dominion de Norfolk, Virginia, EEUU).
- c. Técnicas de caracterización de herrumbres, como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Mössbauer (EM) (en el Instituto de Química-Física Rocasolano (CSIC), espectroscopía Raman (ER) (en la Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia), microscopía óptica con luz polarizada y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- d. Técnicas electroquímicas, como potencial de corrosión a circuito abierto y su evolución con el tiempo y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), esta última en la Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación indican que los aceros patinables avanzados, con níquel en su composición, exhiben una mayor resistencia a la corrosión en todas las atmósferas consideradas (rural, urbana, industriales y marinas) después de un año de exposición. La herrumbre, sobre estos aceros, presenta una coloración más oscura con relación a los aceros patinables convencionales, así como una textura más lisa y homogénea. Sin embargo, la naturaleza de los productos de corrosión que constituyen la herrumbre es prácticamente independiente, tanto de la composición de los aceros como de los ambientes de exposición en los que la herrumbre se generó. La herrumbre, desde el punto de vista volumétrico, está formada principalmente por lepidocrocita, goetita y magnetita/maghemita en muy baja concentración, estratificándose en dos subcapas con distinta actividad frente a la luz polarizada. La capa interna de la herrumbre es inactiva (no coloreada) y tiende a localizarse en ella la fase goetita, mientras que la capa externa es activa (coloreada) y es la fase lepidocrocita la que se localiza allí preferentemente. Por tanto, la naturaleza dual de la herrumbre no es una condición suficiente para justificar su capacidad protectora sobre aceros patinables, ya que aceros de menor resistencia a la corrosión atmosférica (aceros al carbono o aceros al cobre) también han generado herrumbres estratificadas.

La mayor resistencia a la corrosión atmosférica de los aceros patinables avanzados, con níquel en su composición, se debe a que presentan una mayor proporción de goetita nanofásica o superparamagnética (con tamaño de partícula inferior a 15 nm) en la capa interna de la herrumbre, lo que incrementa la compacidad y ofrece un mayor efecto barrera. Esto hace que puedan llegar a utilizarse en atmósferas industriales con niveles de SO₂ moderadamente

superiores a $20 \text{ mg}/(\text{m}^2\text{d})$ y, en atmósferas marinas con niveles de cloruro en torno a $30 \text{ mg}/(\text{m}^2\text{d})$.

ÍNDICE

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 Evolución histórica de los aceros patinables | 3 |
| 1.2 Mecanismos de corrosión atmosférica del acero patinable | 8 |
| <i>1.2.1 Generalidades.....</i> | <i>8</i> |
| <i>1.2.2 Carácter protector de la herrumbre.....</i> | <i>11</i> |
| <i>1.2.2.1 Transformación de lepidocrocita en goetita.....</i> | <i>13</i> |
| <i>1.2.2.2 La formación de goetita nanofásica.....</i> | <i>14</i> |
| <i>1.2.3 Mecanismos de formación de herrumbres protectoras</i> | <i>15</i> |
| 1.3 Influencia de los elementos de aleación en las propiedades anticorrosivas de los aceros patinables..... | 25 |
| <i>1.3.1 Fósforo</i> | <i>26</i> |
| <i>1.3.2 Cobre</i> | <i>30</i> |
| <i>1.3.3 Cromo.....</i> | <i>34</i> |
| <i>1.3.4 Níquel.....</i> | <i>38</i> |
| 2. OBJETIVOS PERSEGUIDOS EN ESTA INVESTIGACIÓN | 43 |
| 3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL..... | 49 |
| 3.1 Fabricación de nuevas composiciones de aceros patinables..... | 51 |
| <i>3.1.1 Fundamentos del proceso de refusión por electroescoria (ESR).....</i> | <i>52</i> |
| <i>3.1.2 Procedimiento para la obtención de los aceros patinables</i> | <i>53</i> |
| 3.2 Procesado de las aleaciones fabricadas | 55 |
| <i>3.2.1 Etapa de forja.....</i> | <i>55</i> |
| <i>3.2.2 Etapa de laminación.....</i> | <i>57</i> |
| 3.3 Composición de los aceros patinables fabricados | 60 |
| 3.4 Caracterización microestructural de los aceros patinables fabricados | 61 |
| 3.5 Preparación de las probetas de ensayo | 62 |
| <i>3.5.1 Para ensayos atmosféricos.....</i> | <i>62</i> |
| <i>3.5.2 Para ensayos acelerados de corrosión en laboratorio.....</i> | <i>63</i> |
| <i>3.5.3 Para ensayos electroquímicos.....</i> | <i>64</i> |
| <i>3.5.4 Para ensayos mecánicos</i> | <i>66</i> |
| 3.6 Ensayos atmosféricos | 67 |
| <i>3.6.1 Selección de puntos de experimentación</i> | <i>67</i> |

| | | |
|-----------|--|------------|
| 3.6.2 | <i>Montaje de las estaciones de corrosión atmosférica</i> | 76 |
| 3.7 | Ensayos cíclicos acelerados de corrosión en laboratorio | 80 |
| 3.7.1 | <i>Ensayo Cebelcor</i> | 80 |
| 3.7.2 | <i>Ensayos SAE J2334</i> | 83 |
| 3.8 | Ensayos electroquímicos | 84 |
| 3.8.1 | <i>Curvas de polarización mediante disco de electrodo rotatorio</i> | 84 |
| 3.8.2 | <i>Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)</i> | 85 |
| 3.9 | Ensayos mecánicos | 87 |
| 3.10 | Técnicas de caracterización de los productos de corrosión utilizadas durante el estudio | 87 |
| 3.10.1 | <i>Difracción de rayos X (DRX)</i> | 87 |
| 3.10.2 | <i>Espectroscopía Mössbauer (EM)</i> | 90 |
| 3.10.3 | <i>Espectroscopía Raman (ER)</i> | 97 |
| 3.10.4 | <i>Microscopía óptica con luz polarizada</i> | 100 |
| 3.10.5 | <i>Microscopía electrónica de barrido (MEB)</i> | 100 |
| 4. | RESULTADOS | 103 |
| 4.1 | Caracterización de los aceros fabricados en el CENIM | 105 |
| 4.1.1 | <i>Microestructural</i> | 105 |
| 4.1.2 | <i>Mecánica</i> | 107 |
| 4.1.3 | <i>Electroquímica</i> | 109 |
| 4.2 | Ensayos naturales de exposición atmosférica | 111 |
| 4.2.1 | <i>Corrosión (pérdida de masa)</i> | 111 |
| 4.2.2 | <i>Productos de corrosión formados</i> | 113 |
| 4.2.2.1 | <i>Coloración y textura de las herrumbres</i> | 113 |
| 4.2.2.2 | <i>Naturaleza de los productos de corrosión</i> | 116 |
| 4.2.2.3 | <i>Estructura de la capa de herrumbre</i> | 135 |
| 4.2.3 | <i>Características electroquímicas del sistema acero/capa de herrumbre</i> | 145 |
| 4.3 | Ensayos de laboratorio | 151 |
| 4.3.1 | <i>Ensayo humectación/secado Cebelcor</i> | 151 |
| 4.3.1.1 | <i>Pérdida de masa</i> | 151 |
| 4.3.1.2 | <i>Velocidad de corrosión</i> | 153 |
| 4.3.1.3 | <i>Aspecto de las capas de herrumbre formadas</i> | 155 |
| 4.3.1.4 | <i>Evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) con el tiempo de ensayo</i> | 157 |
| 4.3.2 | <i>Cámara de corrosión cíclica SAE J2334</i> | 162 |

| | |
|--|------------|
| 5. DISCUSIÓN..... | 173 |
| 5.1 Consideraciones previas | 175 |
| 5.2 Estructura de las capas de productos de corrosión | 179 |
| 5.3 Naturaleza de los productos de corrosión | 187 |
| 5.4 Efecto de los elementos aleantes | 199 |
| 5.5 Efecto del tipo de ambiente (atmósfera)..... | 213 |
| 6. ALGUNAS SUGERENCIAS SOBRE INVESTIGACIONES FUTURAS | 225 |
| 7. CONCLUSIONES | 229 |
| 8. BIBLIOGRAFÍA | 233 |

1. INTRODUCCIÓN

1.1 Evolución histórica de los aceros patinables

Los aceros patinables (también denominados autoprotectores) describen una clase de aceros estructurales de baja aleación que desarrollan una capa más tenaz, compacta y adherente de herrumbre (llamada también pátina), frente a la corrosión atmosférica en ambientes naturales de baja agresividad (rural, urbano e industrial ligero), que en el caso de los aceros al carbono no aleados [1].

De forma genérica, se pueden definir como aceros suaves, con un contenido en carbono inferior al 0,2 % en peso, a los que se han adicionado principalmente Cu, Cr, P y Ni como elementos aleantes en una cantidad global no superior al 3-5 % en peso [2]. Esta definición, sin embargo, no es estática y ha evolucionado a medida que se han desarrollado nuevas composiciones de aceros patinables con objeto de aumentar las propiedades mecánicas y/o superar condiciones atmosféricas cada vez más agresivas desde el punto de vista de la corrosión, especialmente para ambientes marinos. La American Society for Testing Materials (ASTM) ha estandarizado diferentes composiciones de aleantes para aceros patinables, pasando inicialmente del 1.5 % en peso total para el primer acero patinable normalizado A242 [3], hasta el 5 % para el último acero normalizado A709-HPS 100W [4], estando ya en el límite de la composición de los aceros de aleación intermedia.

Quizá una definición más actual para los aceros patinables podría ser: “conjunto de aceros estructurales de baja y mediana aleación con capacidad para generar herrumbres que disminuyan la corrosión atmosférica a niveles tolerables y que permitan su uso sin la necesidad de aplicar posteriormente recubrimientos de pintura”. La norma ISO 9224 indica las velocidades medias de corrosión a largo plazo de los aceros patinables en función del tiempo de humectación (TDH) y los contaminantes presentes en la atmósfera (SO₂ y cloruros) [5]. De ella se puede estimar en 8 μm/año y 5 μm/año los niveles tolerables máximos del promedio de la velocidad de corrosión para aceros patinables después de 10 y 20 años de exposición respectivamente, valores que representan los límites superiores máximos de velocidad de corrosión media de aceros patinables en una atmósfera de agresividad intermedia (C3). La Tabla 1 muestra las velocidades de corrosión medias que experimentan los aceros patinables durante 10 y 20 años de exposición en atmósferas de diferente corrosividad (C1-C5).

Tabla 1: Velocidades medias de corrosión de los aceros patinables expuestos en atmósferas de creciente agresividad [5]

| Metal | Velocidad de corrosión media (r_{av} , $\mu\text{m/año}$) durante los 10 primeros años | | | | |
|-----------------------|--|-----------------------|----------------------|-----------------------|------------------------|
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
| Ac. al carbono | $r_{av} \leq 0.5$ | $0.5 < r_{av} \leq 5$ | $5 < r_{av} \leq 12$ | $12 < r_{av} \leq 30$ | $30 < r_{av} \leq 100$ |
| Ac. patinable | $r_{av} \leq 0.1$ | $0.1 < r_{av} \leq 2$ | $2 < r_{av} \leq 8$ | $8 < r_{av} \leq 15$ | $15 < r_{av} \leq 80$ |

| Metal | Velocidad de corrosión del estado estacionario (r_{lin} , $\mu\text{m/año}$) en la década que va desde 10 a 20 años | | | | |
|-----------------------|---|--------------------------|------------------------|-----------------------|------------------------|
| | C1 | C2 | C3 | C4 | C5 |
| Ac. al carbono | $r_{lin} \leq 0.1$ | $0.1 < r_{lin} \leq 1.5$ | $1.5 < r_{lin} \leq 6$ | $6 < r_{lin} \leq 20$ | $20 < r_{lin} \leq 90$ |
| Ac. patinable | $r_{lin} \leq 0.1$ | $0.1 < r_{lin} \leq 1$ | $1 < r_{lin} \leq 5$ | $5 < r_{lin} \leq 10$ | $10 < r_{lin} \leq 80$ |

El nacimiento de los aceros patinables hay que situarlo en el desarrollo de los aceros con contenido en cobre, denominados aceros al cobre [6]. En 1910 Buck observó que unas chapas de acero con 0.07 % Cu, fabricadas por la US Steel, mostraban un mejor comportamiento que el acero al carbono sin alear en la atmósfera, con lo que decidió realizar el primer ensayo de corrosión atmosférica a gran escala de aceros al cobre [7, 8]. Para ello, expuso acero al carbono (< 0.02 % Cu) no aleado y acero aleado con cobre a diferentes concentraciones, 0.06-0.07 % Cu y 0.16-0.34 % Cu, en tres ambientes de distinta corrosividad: rural, industrial y marino. Concluyó que la presencia de cobre en estos aceros producía un aumento de la resistencia frente a la corrosión atmosférica de 1.5 a 2 veces superior respecto al acero al carbono. De ahí que en 1911 US Steel empezase a comercializar chapas de acero con contenido en cobre. Posteriormente, en 1915 y tras un estudio más detallado, Buck [9] informó que la presencia de tan sólo 0.04 % de cobre en un acero al carbono mejoraba sensiblemente la resistencia a la corrosión atmosférica, y que para concentraciones superiores a 0.25% Cu la mejora era insignificante; concentraciones de 0.15 % Cu mostraban resultados semejantes a los de 0.25 % Cu en la mayoría de las ocasiones, Larrabee y Coburn [10] en 1962 confirmaron los resultados de Buck, marcando como límite inferior un 0.05 % de cobre y un 0.20 % como límite superior.

Una vez conocidas las prestaciones del acero al cobre, tres fueron las líneas que dieron origen a los aceros patinables y por ende a los aceros de baja aleación y alto límite elástico, conocidos bajo el acrónimo inglés, HSLA “High Strength Low Alloy” [11]:

1. En 1920 Byramji D. Saklatwalla se trasladó a Pittsburgh (USA) desde Inglaterra para investigar formas de incorporar vanadio en el acero al carbono. Al igual que Buck realizó experimentos en campo y en 1926, en cooperación con US Steel, obtuvo una patente que cubría la adición de diferentes elementos aleantes al acero al carbono conteniendo cobre, de tal forma que mejoraban la resistencia a la corrosión atmosférica y superaban el límite elástico ofrecido por el acero al cobre, 220-250 MPa.
2. Al mismo tiempo, Jerome Straus desarrolló en Pittsburgh una nueva composición de HSLA de la que años más tarde, en 1935, obtuvo la patente.
3. Por último, US Steel desarrolló en la década comprendida entre 1920 y 1930 una nueva familia de aceros HSLA dirigida, principalmente, a la industria ferroviaria y adquirió los

derechos de las patentes de Saklatwalla y Straus incorporando las composiciones dentro de su línea de aceros HSLA.

En 1933 US Steel lanzó al mercado el primer acero patinable comercial bajo el nombre USS Cor-Ten steel, cuyas siglas Cor-Ten derivan de las dos propiedades que lo diferencian por un lado del acero al carbono, resistencia a la corrosión atmosférica (Cor), y por otro del acero al cobre, superiores propiedades mecánicas o límite elástico (Tensile, Ten) [12]. Se pretendía aumentar hasta un 30% las propiedades mecánicas de los aceros al carbono convencionales, de tal forma que para unas mismas exigencias mecánicas se redujese el espesor necesario, y por tanto, el peso del acero a emplear [13-15].

Las primeras versiones de los aceros USS Cor-Ten se basaron en sistemas Fe-Cu-Cr-P, a los que posteriormente se les fue adicionando Ni para mejorar la resistencia a la corrosión en ambientes marinos. No obstante, los aceros USS Cor-Ten presentaban dos especificaciones, A y B, cuya diferencia principal reside en la cantidad de fósforo presente en la composición. Se puede decir que el USS Cor-Ten A es el acero patinable de mayor contenido en fósforo (0,07-0,15 % en peso) y el USS Cor-Ten B el de menor contenido en fósforo ($\leq 0,04$ % en peso) [16]. Inicialmente la aplicación de estos aceros se centró en la fabricación de vagones de ferrocarril destinados al transporte de carbón, aumentando sustancialmente la vida en servicio de los mismos con respecto al acero al carbono, debido a una mayor resistencia tanto al desgaste como a la corrosión atmosférica.

La Tabla 2 presenta la evolución experimentada por los diferentes aceros patinables fabricados a lo largo de la historia, mostrando las composiciones más fieles a su época.

La composición actual de los aceros USS Cor-Ten ha sufrido ligeras modificaciones, especialmente la especificación B, con la adición de Ni ($\leq 0,40$ % Ni), no obstante todos ellos siguen siendo comercializados en la actualidad [17, 18].

En 1941 fue normalizado el primer acero patinable bajo la norma ASTM A242, acero que es ligeramente comparable al acero USS Cor-Ten A. La principal característica es su elevada resistencia a la corrosión atmosférica, aproximadamente 4 veces superior respecto al acero al carbono, debido a la presencia de cobre y al elevado contenido en fósforo. Sin embargo, su uso

como acero estructural se encuentra algo obsoleto, ya que durante el proceso de soldadura el fósforo es capaz de formar fosfuro de hierro (FeP_3), que disminuye la soldabilidad y proporciona fragilidad al acero [19].

Tabla 2: Evolución de la composición de aceros patinables normalizados a lo largo de la historia

| | USS Cor-Ten A | USS Cor-Ten B | ASTM A242 | ASTM A588B | ASTM A709-HPS | | |
|--|------------------|------------------|--------------|---------------|---------------|--------------|------------|
| | | | | | 50W | 70W | 100W |
| | 1933 | | 1941 | 1968 | 1996 | | |
| C | $\leq 0,12$ | 0,10-0,19 | $< 0,15$ | $< 0,20$ | $\leq 0,11$ | $\leq 0,08$ | |
| Si | 0,25-0,75 | 0,15-0,30 | - | 0,15-0,50 | 0,30-0,50 | 0,15-0,35 | |
| Mn | 0,20-0,50 | 0,90-1,25 | 1,00 | 0,75-1,25 | 1,10-1,35 | 0,95-1,50 | |
| P | 0,07-0,15 | $\leq 0,04$ | $< 0,10$ | $< 0,04$ | $\leq 0,02$ | $\leq 0,015$ | |
| S | $\leq 0,05$ | $\leq 0,05$ | $\leq 0,030$ | $\leq 0,030$ | $\leq 0,006$ | $\leq 0,006$ | |
| Cr | 0,30-1,25 | 0,40-0,65 | - | 0,40-0,70 | 0,45-0,70 | 0,40-0,65 | |
| Cu | 0,25-0,55 | 0,25-0,40 | $> 0,20$ | 0,20-0,40 | 0,25-0,40 | 0,90-1,20 | |
| Ni | $\leq 0,65$ | - | - | $< 0,50$ | 0,25-0,40 | 0,65-0,90 | |
| V | - | 0,02-0,10 | - | 0,01-0,10 | 0,04-0,08 | 0,04-0,08 | |
| Mo | - | - | - | - | 0,02-0,08 | 0,40-0,65 | |
| σ_{elastico} (MPa) | ≥ 345 | ≥ 345 | ≥ 345 | ≥ 345 | ≥ 345 | ≥ 485 | ≥ 690 |

En 1968 la norma ASTM A242 presentaba dos especificaciones, una de ellas con alto contenido en fósforo ($< 0,15\% \text{P}$) y otra de menor contenido en fósforo ($< 0,04\% \text{P}$). Finalmente esta última fue reemplazada por el acero patinable normalizado bajo la norma ASTM A588 [20], acero que es someramente comparable al acero USS Cor-Ten B. Se trata de un acero con menor resistencia frente a la corrosión atmosférica debido a su inferior contenido en P, sin embargo, debido a ello muestra superior soldabilidad. Inicialmente la norma ASTM A588 presentaba 10 composiciones o grados diferentes, aunque en su última edición se redujeron a 4: A, B, C y K, diferenciándose entre ellos en la resistencia a la tracción, resistencia a la energía absorbida en el ensayo de flexión por choque o el grado de soldabilidad. A partir de 1960 la aplicación de los

aceros patinables se extendió a estructuras externas tales como puentes, postes eléctricos, edificios, tanques y tejados.

Por último, en 1992, la U. S. Federal Highway Administration (FHWA), la American Iron and Steel Institute (AISI) y la U. S Navy empezaron a desarrollar nuevos aceros patinables con prestaciones superiores destinados a la fabricación de puentes, conocidos como aceros de altas prestaciones o High Performance Steel (HPS). Básicamente, se plantearon tres objetivos para mejorar la calidad global y la fabricabilidad de los aceros usados en aquella época para la construcción de puentes en Estados Unidos [21]:

1. Mejorar la soldabilidad, por lo que disminuyeron el contenido en carbono, fósforo y azufre.
2. Mejorar las propiedades mecánicas, como tenacidad a la fractura y límite elástico, con lo que aumentaron el límite máximo de manganeso.
3. Mantener la formación de herrumbre protectora que caracteriza a los aceros patinables.

Esta investigación se materializó en 1997 con la construcción en Nebraska (USA) del primer puente de altas prestaciones, concretamente el acero HPS-70W [22].

1.2 Mecanismos de corrosión atmosférica del acero patinable

1.2.1 Generalidades

Los aceros patinables, al igual que los aceros al carbono, experimentan corrosión atmosférica generalizada, diferenciándose entre ellos en la capacidad protectora que ejerce la capa de herrumbre, una vez estabilizada, debido a la presencia de elementos aleantes.

La corrosión atmosférica es un proceso discontinuo de corrosión electroquímica que se activa cada vez que el sustrato metálico se encuentra humedecido por una película de electrolito, cuyo espesor oscila desde unas monocapas moleculares de agua hasta 400-700 micras [23].

Entender la corrosión electroquímica es comprender el funcionamiento de una pila electroquímica, donde la corriente es transportada por electrones e iones. Para que se produzca el funcionamiento de la misma se necesita de la participación de los siguientes elementos [24]:

- a. Existencia sobre la superficie metálica de zonas diferenciadas que actúen unas de ánodos y otras de cátodos.
- b. Existencia de unión eléctrica entre los ánodos y los cátodos.
- c. Presencia de un electrolito en contacto con las zonas anódicas y catódicas.
- d. Posibilidad de conducción iónica entre los ánodos y los cátodos.

Las zonas anódicas son las regiones metálicas con menor potencial electroquímico (-) y por tanto mayores presiones electrónicas, en tanto que las zonas catódicas son aquellas áreas metálicas que muestran mayor potencial electroquímico (+) y consecuentemente menores presiones electrónicas. Estas diferencias de potencial electroquímico son las responsables de que las regiones anódicas suministren electrones a las regiones catódicas a costa de alterar su estado de oxidación, manteniéndose el flujo de corriente mediante el movimiento iónico en el seno del electrolito.

El acero, de la misma forma que cualquier otro material metálico, actúa como un polielectrodo donde están presentes zonas anódicas y catódicas. Estas regiones de diferente potencial electroquímico se generan debido a la presencia de heterogeneidades existentes en el metal (defectos, fases microestructurales, etc.), en el medio (gradientes de concentración, T^a , P , etc.) o en ambos [25].

Por tanto, tenemos zonas anódicas y catódicas en el seno de un conductor metálico de primer orden como es el acero, lo que significa que de las condiciones enumeradas anteriormente para el establecimiento de una pila de corrosión, las únicas que pueden frenar el proceso corrosivo del acero son las relativas a la presencia del electrolito y su conductividad iónica.

Suponiendo una atmósfera no contaminada, con una película de humedad estable y constante sobre el metal, las reacciones electroquímicas que producen la corrosión atmosférica de un acero, patinable o al carbono, establecen la siguiente secuencia [26]:

- i. Disolución anódica del hierro en la película de humedad condensada



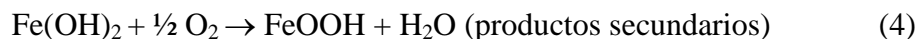
Esta reacción es compensada electrónicamente por el cátodo, a través de la aceptación de los electrones generados y la consiguiente reducción del oxígeno disuelto en la película de humedad



- ii. Migración en disolución de los iones ferrosos hacia el cátodo e hidroxilo hacia el ánodo, produciéndose su encuentro y la precipitación del hidróxido ferroso en ausencia de acidez



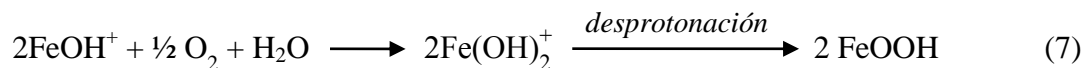
- iii. El hidróxido ferroso debido a su inestabilidad es posteriormente oxidado por el aire formándose óxido férrico hidratado, o más comúnmente, oxihidróxido férrico



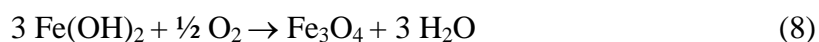
Algunos autores admiten la posible existencia de las siguientes reacciones en lugar de las enumeradas anteriormente en las etapas ii y iii, sin embargo, el producto final es oxihidróxido férrico en ambos casos



Por otro lado, cuando la solución acuosa sobre la superficie metálica es neutra o ligeramente ácida, el $\text{Fe}(\text{OH})_2$ no puede formarse, sino que se forman distintos complejos acuosos de hidróxido de Fe (II) que son oxidados por el O_2 disuelto en la capa acuosa, resultando oxihidróxido férrico (FeOOH)



- iv. Cuando el suministro de oxígeno es insuficiente tiene lugar la siguiente reacción incompleta de oxidación



La corrosión atmosférica del acero, ya sea patinable o al carbono, puede resumirse de forma genérica mediante el siguiente equilibrio estequiométrico



1.2.2 Carácter protector de la herrumbre

Con el fin de comprender el mecanismo de formación de las herrumbres protectoras en el caso de los aceros patinables, es importante tener en cuenta que la capa de herrumbre es realmente mucho más compleja de lo que se desprende de la ecuación anterior (9). Está compuesta de varios óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos, que se presentan en la Tabla 3, cada uno de ellos con diferente conductividad electrónica y transporte de masa a su través. Aquellos óxidos con la misma fórmula química se identifican por una letra griega, que representa la fase del óxido correspondiente, y aunque presentan la misma proporción atómica se ordenan en estructuras cristalinas diferentes que les confieren diferentes características químicas, eléctricas y magnéticas.

Herrumbre es un término genérico que se utiliza para definir al conjunto de productos de corrosión que se forman sobre la superficie de sustratos de hierro o acero debido a la humedad ambiental. De los 11 compuestos oxidados del hierro que se muestran en la Tabla 3 [27, 28], 5 de ellos, goetita, akaganeita, lepidocrocita, magnetita y maghemita, son claramente las fases más abundantes, cuyas proporciones relativas varían en función de la duración y del ambiente de exposición: rural, urbano, industrial o marino.

Tabla 3: Productos de corrosión del hierro presentes comúnmente en la corrosión atmosférica del acero

| Oxihidróxidos | Fórmula | Óxidos | Fórmula | Hidróxidos | Fórmula |
|---------------|---|-----------|--|-------------------|---------------------|
| Goetita | α -FeOOH | Magnetita | Fe ₃ O ₄ | Hidróxido ferroso | Fe(OH) ₂ |
| Akaganeita | β -FeOOH | Maghemita | γ -Fe ₂ O ₃ | Hidróxido férrico | Fe(OH) ₃ |
| Lepidocrocita | γ -FeOOH | Hematita | α -Fe ₂ O ₃ | | |
| Feroxihita | δ' -FeOOH | | | | |
| Ferrihidrita | Fe ₅ HO ₈ · 4H ₂ O | | | | |

Cabría preguntarse, por tanto, acerca de las propiedades eléctricas de estas fases. Si alguna de ellas fuera aislante sería probablemente la fase mayoritaria que constituiría la herrumbre protectora formada sobre aceros patinables. La Tabla 4 resume las propiedades eléctricas de las fases cristalinas que mayoritariamente constituyen los productos de corrosión atmosféricos del hierro.

Tabla 4: Propiedades eléctricas de las fases oxidadas de hierro mayoritarias en la atmósfera

| Producto de corrosión | Gap | Clasificación | Conductividad |
|---|---------|---------------|--|
| Goetita, α -FeOOH | 2.10 eV | Semiconductor | $\sim 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ |
| Akaganeita, β -FeOOH | 2.12 eV | Semiconductor | $\sim 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ |
| Lepidocrocita, γ -FeOOH | 2.06 eV | Semiconductor | $\sim 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ |
| Magnetita, Fe ₃ O ₄ | 0.1 eV | Semiconductor | $\sim 10^2\text{-}10^3 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ |
| Maghemita, γ -Fe ₂ O ₃ | 2.03 eV | Semiconductor | $\sim 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ |

Todas ellas son semiconductoras ya que muestran un gap, o separación entre los orbitales de la banda de valencia y la banda de conducción, inferior a 5 eV. La fase magnetita posee un gap muy bajo, 0.1 eV, y es considerada una fase metálica deficiente con vacantes en huecos octaédricos. Su elevada conductividad eléctrica le permite actuar como región catódica facilitando el funcionamiento de la pila electroquímica que constituye el proceso de corrosión

atmosférica del acero. Los restantes productos de corrosión muestran un gap muy similar, alrededor de 2 eV, y exhiben bajas y similares conductividades eléctricas, por lo que a priori cualquier proporción de los mismos sería igualmente protectora a tenor de sus propiedades eléctricas. Ya que los productos de corrosión atmosférica que se forman sobre ambos aceros, al carbono no aleados y patinables, son los mismos, no cabe atribuir a sus propiedades eléctricas el origen de la formación de capas protectoras.

1.2.2.1 Transformación de lepidocrocita en goetita

La lepidocrocita (γ -FeOOH) se forma en los primeros estadios de la corrosión atmosférica del acero al carbono y conforme avanza el tiempo de exposición se transforma en goetita (α -FeOOH). La γ -FeOOH, inestable, es susceptible a su transformación en α -FeOOH, magnetita (Fe_3O_4) y/o maghemita (γ - Fe_2O_3), las fases más estables de la herrumbre.

A cortos tiempos de exposición (1-3 meses) no suelen ocurrir transformaciones significativas en las capas externas de herrumbre, sin embargo a tiempos mayores y en función del tipo de atmósfera ocurren cambios en la naturaleza de la herrumbre; las fases experimentan complejas transformaciones que modifican la composición de la herrumbre en todo su espesor. Las proporciones relativas de α -FeOOH y γ -FeOOH dependen del tipo de atmósfera y de la duración de la exposición [29, 30]. A tiempos prolongados de exposición la relación α/γ aumenta [31]. Lo mismo sucede conforme aumenta la contaminación por SO_2 de la atmósfera; Misawa [32] observó que la presencia de SO_2 disuelto en la película de humedad promovía la transformación de γ -FeOOH \rightarrow α -FeOOH.

La composición de la herrumbre es un indicativo de la velocidad de corrosión experimentada por los aceros patinables expuestos a la atmósfera, utilizándose el índice de capacidad protectora, denominado PAI (Protective Ability Index), para evaluar el grado de protección anticorrosiva o calidad de una herrumbre formada sobre aceros patinables. Se han propuesto diversos PAI basados en la relación entre las proporciones de fases no reactivas y reactivas en la herrumbre, teniendo en cuenta que la goetita es un constituyente protector, en tanto que la lepidocrocita no lo es y contribuye al proceso de corrosión atmosférica. Yamashita et al [33] llevaron a cabo un análisis cuantitativo mediante DRX de la composición de capas de herrumbre formadas sobre

acero patinable expuesto a una atmósfera industrial. Observaron que la relación α/γ (% en masa de α -FeOOH / % en masa γ -FeOOH) aumentaba con el tiempo de exposición y que cuando la relación α/γ superaba un cierto valor, se presentaban velocidades más bajas de corrosión; por lo tanto, PAI podría utilizarse como un índice para evaluar la protectividad de las capas de herrumbre formadas sobre aceros patinables.

Las observaciones de Kamimura et al [34] en atmósferas marinas fueron diferentes: la relación α/γ no aumentaba con el tiempo de exposición y no existía la correlación entre PAI y la velocidad de corrosión, como ocurría en las atmósferas rurales e industriales. En las atmósferas marinas además de γ -FeOOH y α -FeOOH, tenía lugar la formación de akaganeita (β -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4) y/o maghemita (γ - Fe_2O_3), por lo que los investigadores definieron un nuevo índice PAI, α/γ^* = porcentaje en masa de α -FeOOH/suma de los porcentajes en masa de γ -FeOOH, β -FeOOH y Fe_3O_4 . Comprobaron la buena correlación del nuevo índice α/γ^* con la velocidad de corrosión y que cuando α/γ^* superaba un cierto valor, correspondía a menores velocidades de corrosión del acero patinable.

Recientemente Dillmann et al [35] definieron un nuevo índice, α^*/γ^* =suma de los porcentajes de masas de α -FeOOH y Fe_3O_4 / suma de los porcentajes de masas de γ -FeOOH y β -FeOOH. En su opinión, la fase Fe_3O_4 debería estar incluida en el numerador de la relación, ya que a pesar de ser una fase conductora debido a su relativa buena estabilidad podría considerarse protectora.

1.2.2.2 La formación de goetita nanofásica

Yamashita et al. [33] han identificado claramente mediante microscopía electrónica de transmisión a la fase cristalina goetita, con un tamaño de partícula inferior a 15 nm como la responsable de la formación de herrumbre protectora (Figura 1). El carácter protector de la herrumbre es atribuido a la mayor compactación de las nanopartículas de goetita que actúan como barrera frente a los contaminantes y la humedad del ambiente.

La identificación y cuantificación de las herrumbres protectoras ha sido también fruto del desarrollo y aplicación de la técnica espectroscópica Mössbauer al campo de los aceros patinables [28]. D. Cook mediante esta técnica ha sido capaz de estimar la composición de la herrumbre protectora formada sobre aceros patinables: 80 % goetita y 20% lepidocrocita.

Alrededor del 70 % de la goetita presente en la herrumbre protectora muestra un tamaño de partícula nanofásico inferior a los 15 nm [36]. Este valor es sensiblemente inferior respecto al tamaño de partícula de la misma fase sobre acero al carbono, 100-200 nm.

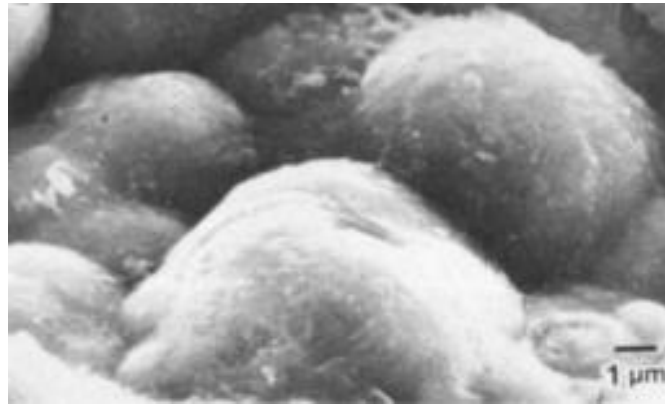


Figura 1: La presencia de goetita nanofásica (< 15 nm) responsable de la formación de herrumbres protectoras. Según Yamashita [33]

Se han utilizado diferentes técnicas para cuantificar las diferentes fases presentes en las capas de productos de corrosión del hierro y acero, principalmente la difracción de rayos X (DRX) y la espectroscopía Mössbauer (EM). Sin embargo, DRX es incapaz de identificar muestras con tamaño de partícula inferior a 15 nm, con lo que gran parte del porcentaje de goetita nanofásica es omitido. Una herrumbre es considerada protectora si presenta un valor de PAI (α/γ), calculado mediante espectroscopía Mössbauer de 3,5 o bien 1,5-2 mediante DRX [37].

1.2.3 Mecanismos de formación de herrumbres protectoras

Yamashita et al. [33] establecieron en 1994 el mecanismo de formación de herrumbres protectoras más aceptado actualmente por la comunidad científica. Para ello, estudiaron únicamente muestras de una composición de acero patinable con un contenido elevado en fósforo y cromo e intermedio en cobre y níquel (0,15 % P, 1,19 % Cr, 0,57 % Cu y 0,49 % Ni), expuestas durante 26 años a una atmósfera industrial.

Observaron mediante microscopía óptica con luz polarizada la presencia de dos capas de productos de corrosión, una interna y otra externa, sobre la superficie de los aceros patinables. Utilizando la técnica de espectroscopía Raman identificaron como constituyentes mayoritarios a

la fase lepidocrocita en la capa externa y a la fase goetita en la capa interna de productos de corrosión. Por microscopía electrónica de transmisión (TEM) lograron cuantificar el tamaño de partícula de la fase goetita situada en la capa interna, inferior a 10 nm, notablemente menor al tamaño de partícula habitual de esta misma fase sobre superficies de acero al carbono no aleado. Por último, detectaron mediante microsonda de rayos X (EPMA) la presencia de alrededor de un 3 % en masa de Cr distribuido homogéneamente en la capa interna.

Concluyeron que la fase goetita es el producto final o estable de corrosión y debido a su tamaño nanoparticulado exhibe una gran capacidad protectora frente al ataque atmosférico en ambientes industriales después de varias décadas de exposición.

La Figura 2 resume el modelo propuesto sobre las transformaciones que experimenta la herrumbre en su evolución hacia la formación de la fase protectora de goetita nanofásica.

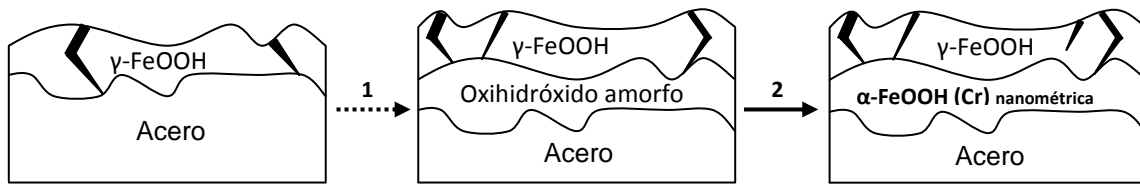


Figura 2: Evolución de la formación de herrumbre protectora y estable sobre aceros patinables

Postularon que la fase lepidocrocita se forma inicialmente sobre la superficie de acero humedecida. La porción interna de la misma puede entonces evolucionar a oxihidróxido férrico amorfo, vía disolución de $\gamma\text{-FeOOH}$, acelerada por la acidez de las películas de humedad que se forman en atmósferas industriales, y posterior precipitación de oxihidróxido férrico amorfo en las etapas de secado. Mediante DRX y haciendo uso de KCl como estándar interno, cuantificaron la proporción en masa de la fase goetita, lepidocrocita y de la sustancia remanente atribuida a sustancias amorfas. Durante los 10 primeros años de exposición, la fase lepidocrocita disminuye su concentración asociada a un incremento en la concentración de sustancias amorfas.

Finalmente, la capa interna de sustancias amorfas se transforma lentamente, durante un período de al menos una década, en un agregado densamente empaquetado de nanopartículas de $\alpha\text{-FeOOH}$ enriquecida en Cr, estable tanto termodinámicamente como electroquímicamente.

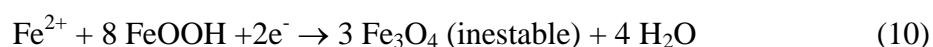
Este mecanismo se pudo establecer gracias a importantes investigaciones previas realizadas por Evans [38-41], Misawa [42] y Stratmann [43-45].

Modelo de Evans

Evans [38-41] desarrolló un modelo electroquímico para explicar la influencia observada de las variaciones de la humectación de la capa de herrumbre en la corrosión atmosférica del hierro. Él proponía que en periodos de alto contenido en agua en la estructura porosa de la herrumbre, la disolución anódica del hierro



estaba balanceada por la reducción catódica de los oxihidróxidos de Fe(III) en la capa de herrumbre



Posteriormente, después de un secado parcial de la estructura porosa, la magnetita era reoxidada por el oxígeno del aire, que ahora sí tenía libre acceso por difusión gaseosa, a través de los poros



En una nueva etapa de humectación, se iniciaba un nuevo ciclo de reducción de FeOOH y oxidación de Fe₃O₄.

Este mecanismo descansa en la lepidocrocita, que supuestamente es la única fase reactiva en la capa de corrosión.

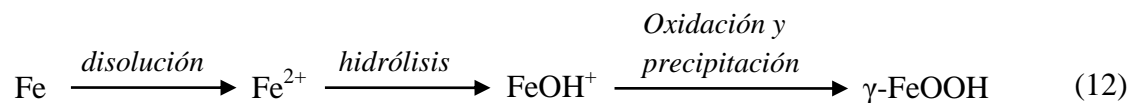
Modelo de Misawa

A principios de los 70 existía consenso en cuanto a los principales productos de corrosión formados sobre el acero suave y los aceros patinables en la corrosión atmosférica: α -FeOOH, γ -FeOOH, Fe₃O₄ y materia amorfa no identificada por DRX. β -FeOOH se encontraba frecuentemente en las capas de herrumbre de los aceros expuestos a atmósferas marinas. Sin embargo, el mecanismo de formación de α -FeOOH, γ -FeOOH y materia amorfa en el proceso

de corrosión atmosférica no estaba completamente dilucidado. En particular, se desconocía la composición de la materia amorfa.

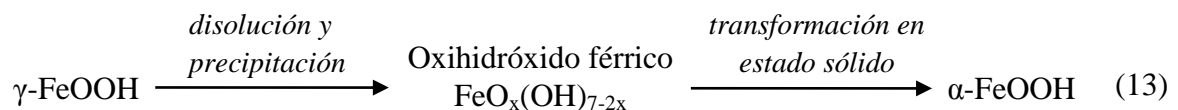
Misawa et al [42] caracterizaron por DRX y espectroscopía infrarroja (IR) la materia amorfa como oxihidróxido férrico amorfo $\text{FeO}_x(\text{OH})_{7-2x}$, formulando el siguiente mecanismo de corrosión atmosférica:

- a) La corrosión se inicia con la formación de $\gamma\text{-FeOOH}$ en soluciones neutras o ligeramente ácidas. En una primera etapa, la oxidación por el oxígeno del aire de los iones ferrosos disueltos en la delgada película de humedad condensada o lluvia (ligeramente ácida) formada sobre el acero al carbono conduce a la precipitación de $\gamma\text{-FeOOH}$. Durante el secado se acelera la precipitación y cristalización de $\gamma\text{-FeOOH}$.



- b) El contenido en $\gamma\text{-FeOOH}$ es mayor en las capas externas de la herrumbre que en las capas internas, que contienen grandes cantidades de oxihidróxido férrico amorfo y $\alpha\text{-FeOOH}$. Esto sugiere que la $\gamma\text{-FeOOH}$ se forma en la superficie del acero y se transforma en el oxihidróxido férrico amorfo y $\alpha\text{-FeOOH}$.

Se conoce que la lluvia disuelve durante su precipitación impurezas del aire (SO_2 , etc.) exhibiendo frecuentemente valores bajos de pH (por ejemplo 4). La película acuosa con bajos valores de pH disuelve la $\gamma\text{-FeOOH}$ y conduce por secado a la precipitación de oxihidróxido férrico amorfo. El oxihidróxido férrico amorfo se transforma en $\alpha\text{-FeOOH}$ por desprotonación usando los iones OH^- suministrados por el agua de lluvia



Los ciclos de humectación/secado aceleran estos procesos de corrosión, especialmente la precipitación y la transformación con desprotonación y deshidratación.

Por tanto, del modelo propuesto por Misawa et al. [42] se puede extraer la siguiente conclusión: La herrumbre protectora se forma a partir de la evolución de una herrumbre inicialmente no protectora, a través de un conjunto de disoluciones y precipitaciones producidas por una secuencia repetitiva de etapas de humectación y secado.

En cuanto a la termodinámica de formación de oxihidróxidos de hierro, al igual que cualquier otro material, está gobernada por los términos de entalpía (ΔH) y entropía (ΔS), reunidos en la energía libre de Gibbs (ΔG) y expresada mediante la siguiente relación, $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$, donde T es la temperatura absoluta [46]. Para tamaños de partículas groseros en condiciones ambientales, la fase goetita es el oxihidróxido férrico (FeOOH) más estable debido al valor más negativo de la energía libre de Gibbs (Tabla 5).

Tabla 5: Datos termodinámicos de oxihidróxidos de hierro. Las entalpías de formación (ΔH_f^0) y las energías libres de Gibbs de formación (ΔG_f^0) fueron medidas en condiciones normales (298 K y 1 bar)

| Óxihidroxidos | ΔH_f^0 (KJ mol ⁻¹) | ΔS_f^0 (J mol ⁻¹ K ⁻¹) | ΔG_f^0 (KJ mol ⁻¹) |
|--------------------------------|---|--|---|
| Goetita, α -FeOOH | -561,5 \pm 1,5 | -237,9 \pm 0,2 | -490,06 \pm 1,5 |
| Akaganeita, β -FeOOH | -554,7 \pm 1,9 | -246,2 \pm 3,3 | -481,7 \pm 1,9 |
| Lepidocrocita, γ -FeOOH | -552,0 \pm 1,6 | -232,5 \pm 0,2 | -482,7 \pm 3,1 |

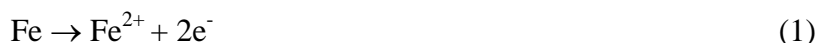
La estabilidad electroquímica de los oxihidróxidos de hierro, como la goetita y la lepidocrocita, fue estudiada por Stratmann y col. [43, 47]. Para ello, realizaron polarizaciones catódicas manteniendo constante el valor del pH = 6 y la $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-6}$ M. Encontraron que la lepidocrocita era la única fase que se reducía parcialmente a potenciales comprendidos entre 0 y -0,4 V vs EEH, en tanto que la goetita lo hacía a potenciales más negativos, del orden de -0,5 V vs EEH, mostrando mayor estabilidad electroquímica.

Modelo de Stratmann

La herrumbre inicialmente no protectora se forma automáticamente al establecerse el primer ciclo de humectación y secado sobre la superficie del acero patinable. Si la atmósfera continúa generando condiciones cíclicas de humectación y completo secado, los ciclos posteriores transcurrirían electroquímicamente en las siguientes tres etapas [43-45, 48]:

Etapas 1: Humectación de la superficie seca

Conforme fue propuesto por Evans [38, 40] y Evans y Taylor [39] la pila de corrosión se inicia mediante la disolución anódica del hierro balanceada por la reducción catódica del Fe(III) en la capa de herrumbre:



Durante esta etapa la reacción de reducción catódica del oxígeno es muy lenta comparada con la reacción anódica de disolución del hierro. La velocidad de disolución metálica es alta, pero la cantidad de hierro disuelto se restringe a la cantidad de lepidocrocita reducible en la capa de herrumbre [43].

La lepidocrocita reducida no ha sido observada experimentalmente, sin embargo se piensa que es una reacción de reducción muy rápida y reversible que ocurre por transformación en fase sólida, donde ambas fases comparten la misma estructura cristalina. Esto es así siempre y cuando la concentración de Fe(II) en la red sea inferior al 2-4 %, una vez superada esta proporción la magnetita comienza a formarse irreversiblemente como fase estable, o ligeramente oxidada a maghemita.

Así pues, durante esta primera etapa de humectación, la capa de herrumbre es la responsable de la corrosión, y la disolución anódica está equilibrada por la reducción de lepidocrocita dentro de la capa de herrumbre.

Etapas 2: Superficie húmeda

Una vez se ha consumido la lepidocrocita, la reacción catódica es la reducción del oxígeno disuelto en el agua:



La velocidad de disolución metálica viene determinada por la densidad de corriente límite de difusión de la reacción de reducción de oxígeno en las superficies de los poros. Ya que los poros en la capa de herrumbre están rellenos de electrolito, la velocidad de corrosión es bastante lenta durante esta etapa, ya que la velocidad de difusión es más baja en el electrolito que en la fase gas.

Muchos autores han observado una variación de corriente inversamente proporcional al espesor del electrolito. Este comportamiento se observa siempre que el espesor del electrolito sea mayor de 10 micras.

Estudios electroquímicos realizados por Stratmann y Müller [44] mostraron por primera vez que el oxígeno se reduce en la capa de herrumbre y no en la interfase metal/electrolito. Esto implica que la estructura electrónica de los óxidos tiene una extraordinaria influencia en la reducción del oxígeno y por tanto en la velocidad de corrosión. La velocidad de corrosión atmosférica viene determinada para películas delgadas por las propiedades electrónicas de la capa de herrumbre, y la velocidad de corrosión decrece inmediatamente cuando los óxidos son reoxidados [45].

Etapa 3: Secado de la superficie húmeda

Durante el secado, la velocidad de reducción del oxígeno (limitada por la difusión) es muy rápida debido al adelgazamiento de la película de electrolito en la superficie interna de la capa de herrumbre. En consecuencia, la velocidad de corrosión es muy alta, siendo de nuevo la reacción catódica la reducción del oxígeno disuelto:



Como consecuencia de la elevada velocidad de corrosión, esta etapa de secado parece dominar la corrosión metálica durante el ciclo completo de humectación/secado. Por tanto, es aquí donde los aleantes deben ejercer su efecto beneficioso en el caso de los aceros patinables.

Además de estas dos reacciones, el oxígeno puede reoxidar la γ -FeOOH reducida (formada en la Etapa 1) y otras especies ferrosas presentes, dando lugar a la formación de goetita y a la regeneración de lepidocrocita



Una vez que el oxígeno es consumido se paraliza completamente el proceso de corrosión. Es durante esta etapa final donde ocurren cambios de composición en la capa de herrumbre que implican una diferente intensidad en el proceso de corrosión del siguiente ciclo de humectación/secado.

Resumiendo, inicialmente la velocidad de corrosión aumenta por la disminución del camino de difusión del oxígeno disuelto, y posteriormente disminuye, tanto por el bloqueo de sitios anódicos como por la reoxidación de la fase conductora γ -Fe(OH)₂ a la fase no conductora γ -FeOOH. En la Figura 3 se expone un esquema ilustrativo del modelo en tres etapas de la corrosión atmosférica del hierro, según Stratmann [49].

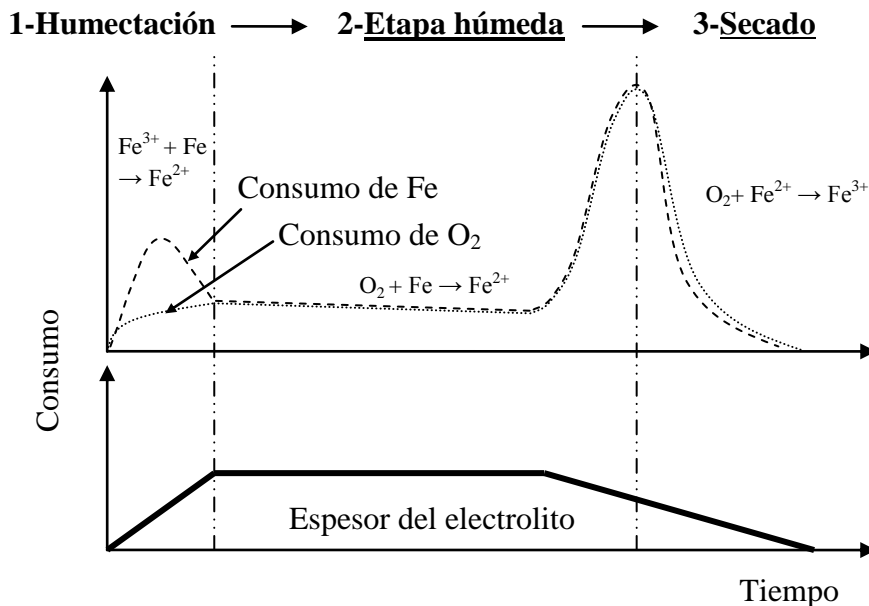


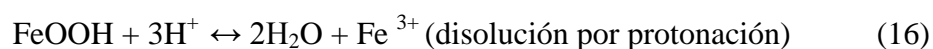
Figura 3: Mecanismo de formación de herrumbre según Stratmann. Ciclo de humectación-secado

Como se puede apreciar en este modelo descrito, el sistema capa de herrumbre/electrolito/ciclo húmedo-seco es bastante complejo y existen todavía algunas interrogantes por desvelar.

Se ha afirmado que la formación de la herrumbre protectora pasa irremediamente por la disolución de la herrumbre inicialmente no protectora. Por ello, sería muy útil conocer los mecanismos de disolución de los oxihidróxidos férricos.

Básicamente existen tres reacciones químicas por las cuales los oxihidróxidos de Fe (III) pueden liberar iones Fe en soluciones acuosas [50]:

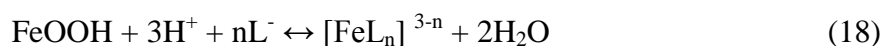
1. Reacción de disolución. Mantiene constante el estado de oxidación generando cationes Fe (III).



2. Reacción de reducción. Disminuye el estado de oxidación generando cationes Fe (II).



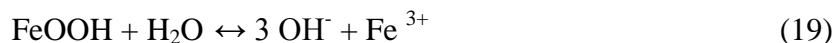
3. Reacción de complejación. Genera cationes Fe (III) o Fe (II), por lo que puede venir acompañada de un proceso de reducción.



Todas ellas son reacciones heterogéneas constituidas por una secuencia de etapas, donde la primera de ellas involucra la formación de un complejo superficial por adsorción rápida de protones, de donadores de electrones, de ligandos o bien de la combinación de algunos de ellos, en función del mecanismo de disolución mayoritario. Esto conduce a un debilitamiento por polarización del enlace Fe-O, favoreciendo la liberación del átomo de hierro, siendo normalmente esta etapa la determinante del proceso.

El parámetro habitualmente utilizado para cuantificar la solubilidad de una sustancia que es escasamente soluble se denomina constante del producto de solubilidad, K_{ps} , pudiéndose calcular mediante medidas directas de disolución o precipitación, o bien a partir de datos termodinámicos.

Conocida la reacción de disolución



es factible calcular la variación de la energía libre de Gibbs de la reacción, ΔG_r^0 , a partir de las energías libres de Gibbs de formación, ΔG_f^0 , de los reactivos y productos [27]

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_f^0_{\text{Fe}^{3+}} + 3 \Delta G_f^0_{\text{OH}^-} - \Delta G_f^0_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta G_f^0_{\text{FeOOH}} \quad (20)$$

Puesto que la variación de la energía libre de Gibbs y la constante del producto de solubilidad están relacionadas mediante la siguiente expresión

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K_{ps} \quad (21)$$

las K_{ps} de los oxihidróxidos de hierro (III) pueden ser fácilmente obtenidas. Sin embargo, es necesario destacar que existe cierta discrepancia en los valores de K_{ps} de FeOOH debido tanto al sistema de obtención como a la procedencia de los datos termodinámicos, $\Delta G_f^0_{\text{FeOOH}}$.

Las K_{ps} de los oxihidróxidos de hierro (III) que forman parte de la herrumbre protectora, aparecen en la Tabla 6 y han sido calculadas utilizando los datos termodinámicos, $\Delta G_f^0_{\text{FeOOH}}$, que se mostraron en la Tabla 5.

Tabla 6: K_{ps} de los oxihidróxidos de hierro (III) que forman parte de la herrumbre protectora, obtenidos a partir de datos termodinámicos en condiciones normales (298 °K y 1 bar)

| Oxihidróxidos | K_{ps} | [Fe ³⁺] mol/L | |
|--------------------------------|------------------------|------------------------------|------------------------|
| | | pH 7 | pH 4 |
| Goetita, α -FeOOH | $1,45 \times 10^{-43}$ | $1,45 \times 10^{-22}$ | $1,45 \times 10^{-13}$ |
| Lepidocrocita, γ -FeOOH | $2,83 \times 10^{-42}$ | $2,83 \times 10^{-21}$ | $2,83 \times 10^{-12}$ |

Considerando que nos encontramos en medios diluidos podemos utilizar concentraciones en lugar de actividades y estimar que K_{ps} está relacionada con las concentraciones de reactivos y productos de la siguiente manera

$$K_{ps} = [\text{OH}^-]^3 [\text{Fe}^{3+}] \quad (22)$$

Reorganizando la expresión anterior podemos obtener la variación de $[\text{Fe}^{3+}]$ en función del pH

$$\text{Log} [\text{Fe}^{3+}] = 42 + \text{Log} K_{ps} - 3 \text{ pH} \quad (23)$$

Aunque la fase lepidocrocita es aproximadamente 20 veces más soluble que la fase goetita, los oxihidróxidos de hierro (III) muestran una solubilidad extremadamente pequeña en condiciones normales de neutralidad.

Por tanto, aunque la solubilidad de los oxihidróxidos de hierro (III) aumenta con la disminución del pH, como atestigua la expresión (23) y los datos reflejados por la Tabla 6, no parece suficiente para generar una completa disolución de la fase lepidocrocita, confirmando posiblemente la necesidad de la reacción de reducción para acelerar la disolución de la misma.

1.3 Influencia de los elementos de aleación en las propiedades anticorrosivas de los aceros patinables

La literatura científica ha acumulado un gran número de estudios acerca de la influencia que ejercen los diferentes elementos aleantes en la resistencia a la corrosión de los aceros patinables expuestos a la atmósfera. Probablemente, el más ambicioso e importante de ellos fue realizado en 1961 por Larrabee y Coburn, al exponer 270 diferentes aleaciones de acero durante 15,5 años en 4 ambientes: rural, urbano, industrial y marino [10], trabajo que ayudó al nacimiento de la norma ASTM G101 [51].

Sin embargo, a pesar de tal volumen de información existen pocas conclusiones relevantes de carácter científico que hagan referencia al efecto directo de los elementos aleantes sobre la resistencia a la corrosión atmosférica de los aceros patinables, no yendo más allá de que determinadas composiciones generan menores pérdidas de masa por corrosión atmosférica con respecto al acero al carbono en determinados ambientes. Por tanto, la creación de nuevas composiciones de aceros patinables ha sido, y probablemente sigue siendo, una labor empírica basada en resultados de pérdida de masa del acero y no en un conocimiento científico básico de la influencia de los elementos aleantes.

Dos son las razones esenciales que han impedido profundizar científicamente sobre el papel que ejercen los elementos aleantes en el comportamiento anticorrosivo de los aceros patinables:

1. Los elementos aleantes presentan una proporción muy baja dentro de la composición del acero. Además, algunos de ellos son incluso más nobles que el Fe, con lo que termodinámicamente son menos ávidos a disolverse, estando enormemente diluidos dentro de los productos de corrosión, y por tanto, haciéndose muy difícil su detección.
2. La aplicación de la técnica espectroscópica Mössbauer al campo de la corrosión atmosférica es relativamente reciente, con lo que la total identificación y cuantificación de las diferentes fases presentes en la herrumbre, no fue posible con anterioridad.

1.3.1 Fósforo

Los aceros patinables son primeramente aceros estructurales y como tales deben cumplir adecuadamente la función de sustentación mecánica, es decir, se les ha de exigir inicialmente un mínimo de propiedades mecánicas (límite elástico, resistencia a la tracción, tenacidad a la fractura, etc.). Su segunda característica es la de atenuar el consumo del mismo por corrosión atmosférica.

El fósforo ejerce como elemento aleante un notable efecto sobre las propiedades mecánicas del acero, pudiendo actuar de forma beneficiosa o perjudicial en función del contenido del mismo en la aleación y el método de procesado. Es uno de las más potentes endurecedores de la ferrita por solución sólida, aumentando el límite elástico y la resistencia a la tracción en aproximadamente 62 MPa con tan sólo un 0.17 % de fósforo [52, 53].

Sin embargo, muestra alta solubilidad y baja difusión en el acero a las temperaturas de los tratamientos térmicos, con lo que tiende a segregarse en los límites de grano de la austenita reduciendo severamente tanto la tenacidad a la fractura como la ductilidad, y por tanto, fragilizando al acero [54]. Un ejemplo habitual es la fragilización que experimentan los aceros de baja aleación por revenido cuando son tratados térmicamente durante su procesado.

Se estima que una proporción superior al 0,1 % en fósforo puede promover una rotura frágil del acero cuando éste se encuentra sometido a esfuerzos vibratorios o al choque, ya sea por

disolución sólida del fósforo en la ferrita, pues disminuye la ductilidad, como por la formación de Fe_3P . Éste, junto con la austenita y la cementita, forman un eutéctico ternario denominado esteadita, sumamente frágil, duro y con relativamente bajo punto de fusión ($960\text{ }^\circ\text{C}$), apareciendo en los límites de grano y transmitiendo fragilidad al acero [55].

Desde el punto de vista de la corrosión atmosférica, el fósforo mejora notablemente la resistencia de los aceros patinables, disminuyendo la pérdida de masa o pérdida de espesor promedio a medida que aumenta el contenido en fósforo en la composición del acero. Sin embargo, como hemos visto anteriormente, su límite superior está controlado por el efecto adverso que genera sobre las propiedades mecánicas del acero, de ahí que el fósforo no exceda el 0,1 % en la composición de aceros estructurales destinados a la exposición atmosférica. Por citar un ejemplo numérico del estudio realizado por Larrabee y Coburn, la adición de 0,1% P a un acero con una proporción de 0,5 % Cu, generó una disminución aproximada de $2,8\text{ }\mu\text{m/año}$ en la pérdida de espesor promedio del acero durante los 15,5 años que fue expuesto al ambiente industrial de Kearny, N.J [16].

Misawa y col. [32] estudiaron en 1971 el efecto del fósforo en la formación de herrumbres naturales en campo, y simuladas en laboratorio. Por un lado, expusieron durante 43 meses acero al carbono y diferentes composiciones de acero patinable en dos atmósferas industriales, que presentaban contenidos de SO_2 de 66 y $106\text{ mg SO}_2/(\text{m}^2\text{d})$, respectivamente. Los aceros patinables presentaban una composición genérica de 0.13 % P, 0,4 % Cu y Ni, y 1 % Cr. Estudios de la herrumbre generada en dichos ambientes mediante espectroscopía de absorción infrarroja, informaron de la presencia de una fase de naturaleza amorfa $\delta\text{-FeOOH}$ (difícilmente identificable por DRX).

Por otro lado, sintetizaron hidróxido de hierro (II) y procedieron a realizar su oxidación en una solución que contenía concentraciones conocidas de iones fosfato PO_4^{-3} , mediante un burbujeo de aire con un caudal de 1.1 L/min, observando que independientemente del valor del pH de la solución, el hidróxido de hierro (II) se oxidaba a la fase amorfa $\delta\text{-FeOOH}$, a diferencia de lo que ocurría en ausencia de iones fosfato, donde su formación estaba favorecida en medios neutros o ligeramente ácidos, bien por una rápida oxidación al aire o bien por oxidación, previa deshidratación del hidróxido de hierro (II). Análisis previos de la interfase herrumbre/acero

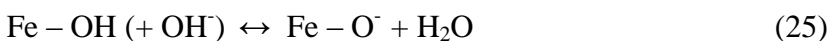
patinable, mediante microscopía óptica con luz polarizada, habían informado de la existencia de una capa ópticamente inactiva que cubría completamente la superficie metálica. Esta capa estaba compuesta por algún tipo de óxido de hierro amorfo, tipo espinela. Misawa concluyó que la fase δ -FeOOH debía constituir la capa de óxido de hierro amorfo, atribuyendo su formación en los aceros de baja aleación a una oxidación catalizada por la presencia de iones PO_4^{-3} , concentrados principalmente sobre la superficie metálica.

Kihira y col. [56] expusieron en 1990 una composición de acero patinable (**0,1 % P**, 0,26 % Cu, 0,56 % Cr, 0,16 Ni) a un atmósfera urbana durante 19 años. La herrumbre generada durante este periodo de exposición presentó un espesor promedio de 6,8 $\mu\text{m}/\text{año}$ con una resistencia de transferencia iónica de 74,8 kOhm, valores que indican unas buenas propiedades protectoras de la herrumbre. Observaron mediante microanálisis de rayos X, un enriquecimiento de fósforo en la porción intermedia de la herrumbre. Además, lograron identificar, y atribuir a través de la técnica espectroscópica Raman, algunas bandas a fosfato de hierro, no especificando la estequiometría del mismo, concluyendo que el fósforo debe convertirse en algún compuesto del tipo fosfato de hierro durante el proceso de formación de la herrumbre.

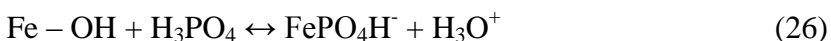
Los grupos hidroxilo superficiales, Fe – OH pertenecientes a los oxhidróxidos de hierro, FeOOH, pueden actuar de forma anfótera en función del pH del medio, modificando la carga superficial mediante la adsorción de iones H^+ , a través de reacciones de protonación:



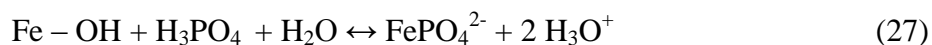
o bien de iones OH^- , por medio de una reacción de desprotonación:



Por tanto, los aniones fosfato pueden generar mediante reacciones de intercambio de ligandos,



o



superficies cargadas mucho más negativamente incluso en soluciones acidificadas por la reacción de corrosión, donde los óxidos de hierro habituales y las superficies de acero están cargadas positivamente [57].

Por último, mediante microscopio óptico equipado con cámara de video, realizaron un seguimiento del proceso corrosivo experimentado por aceros patinables, con y sin 0.1 % P, inmersos en NaCl 0,5M. Una vez generada la coagulación de partículas de herrumbre coloidal en el seno de la solución, una cantidad considerable de las mismas migraron lentamente hacia la interfase del acero, acumulando una capa de precipitado. No se observó lo mismo en ausencia de fósforo, donde la migración procedía sin dirección preferente, afirmando que la capa de fosfato debe posiblemente su formación a un proceso coloidal durante la etapa inicial de corrosión.

Más tarde Balasubramaniam y col. [58-61] realizaron en el año 2000 un estudio en profundidad del efecto del fósforo en la composición de hierro antiguo, expuesto durante aproximadamente 950 y 1600 años respectivamente a las atmósferas de Dhar y Delhi, en la India, y que sorprendentemente no presentan un elevado grado de corrosión. Aunque este hierro posee una composición notablemente distinta a la de un acero patinable, puede ayudar a entender la participación del fósforo dentro de la herrumbre generada en la corrosión atmosférica.

El proceso de fabricación del hierro fue realizado mediante reducción en fase sólida de minerales de hierro con elevado contenido en fósforo. La ausencia de CaO en la carga del horno generó una escoria de elevada acidez impidiendo la estabilización del fósforo en la misma como fosfato cálcico, quedando, por tanto, retenido en la matriz de hierro. Aunque presenta una microestructura heterogénea debido a la presencia de partículas de segundas fases como escoria retenida y óxido de hierro sin reducir, se estima que posee una composición promedio de aproximadamente 0,25 % P.

La herrumbre edificada durante siglos de exposición fue analizada con diferentes técnicas espectroscópicas destacando los siguientes hallazgos:

1. Identificación mediante DRX de fosfato de hierro hidratado de naturaleza cristalina y reducida porosidad, de estequiometría $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

2. Confirmación mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) del fosfato de hierro hidratado identificado previamente por DRX, así como la presencia de α -FeOOH, γ -FeOOH, δ -FeOOH, Fe_3O_4 e iones PO_4^{-3} . Puesto que estos óxidos y oxihidróxidos fueron transparentes a los RX, se concluyó que poseían un tamaño nanofásico.
3. Confirmación, mediante espectroscopía Mossbauer, de la naturaleza amorfa de los oxihidróxidos de hierro, así como el conocimiento del estado de oxidación Fe^{3+} en el fosfato hidratado identificado por DRX y FTIR.

El mecanismo propuesto es el siguiente: la presencia de partículas de segunda fase incrementa inicialmente la velocidad de corrosión del hierro. Ello, teóricamente, genera un aumento de la concentración de fósforo en la superficie metálica catalizando la formación de una capa continua de δ -FeOOH, de naturaleza amorfa, fase que como se ha comentado anteriormente es difícilmente identificable mediante DRX. Posteriormente, y a medida que la exposición continúa, sigue acumulándose fósforo, lo que origina tal enriquecimiento que produce la precipitación de fosfato insoluble (identificado por DRX). Este fosfato insoluble de naturaleza cristalina presenta muy baja porosidad y a él se atribuye el buen comportamiento frente a la corrosión atmosférica del hierro después de tantos siglos de exposición.

1.3.2 Cobre

Indiscutiblemente el cobre es el elemento aleante más relevante en la composición de un acero patinable, fue el primero en ser incorporado y desencadenó el nacimiento de los aceros patinables.

Buck [9] reveló que allear acero al carbono con cobre mejoraba la resistencia a la corrosión atmosférica. En 1915 afirmó que la presencia de tan sólo 0,04 % de cobre en un acero al carbono mejoraba sensiblemente su comportamiento anticorrosivo en la atmósfera, y que concentraciones superiores a 0,25% apenas experimentaban mejoras. Más tarde, en 1962, como indica Albretch en una revisión realizada sobre aceros patinables [11], Larrabee y Coburn confirmaron los resultados de Buck, marcando como límite inferior 0,05 % de cobre y 0,20 % como límite superior. Ambos atribuyeron tal mejora a una posible interacción del Cu con el S del acero,

evitando la formación de FeS [62]. Éste, a pH ácido, puede dar lugar a H₂S, producto muy agresivo desde el punto de vista de la corrosión, a través de la siguiente reacción



La acidificación podría producirse por la propia hidrólisis del catión en los poros de la herrumbre. Sin embargo, la presencia de cobre produciría la formación de sulfuros de cobre, que son compuestos muy insolubles y requieren de un pH muy bajo para la generación de H₂S [63].

Esta teoría fue puesta en duda debido a que el Mn, que también forma parte de la composición de cualquier acero, tiene mayor afinidad termodinámica por el azufre que el cobre [64]. De hecho, el Mn es adicionado durante la fabricación del acero para evitar la formación de FeS que posee un bajo punto de fusión, 981°C, y podría llegar a fundir durante el procesado en caliente del acero. En su lugar se forma MnS, de mayor punto de fusión. Por tanto, las opiniones están divididas en cuanto a si el azufre y el cobre, presentes en el acero, reaccionan directamente formando sulfuro de cobre estable, o bien se forma previamente H₂S por ataque ácido del FeS o MnS (28), que reacciona con cobre disuelto en el electrolito, formando finalmente sulfuro de cobre [65]. Estas conclusiones fueron obtenidas mediante ensayos de pérdida de masa de hierro puro y aleaciones Fe-S expuestos en ambientes urbanos e industriales.

Diferentes investigadores han tratado de atribuir el efecto inhibitor del cobre a la modificación que éste genera en la estructura y propiedades de la herrumbre, asociando la disminución en la velocidad de corrosión a un aumento en la densidad de la herrumbre y por tanto, a un mayor efecto barrera. De acuerdo a Copson [66], el producto de corrosión del acero al carbono en una atmósfera industrial, es sulfato básico de hierro de estequiometría, Fe₂O₃.Fe₂(SO₄)₃.H₂O. La adición de cobre genera un cambio en las características de la herrumbre favoreciendo la formación de complejos básicos e insolubles de cobre (Cu[(OH)₂Cu]_x)SO₄, con un máximo de x = 3 [67]. Estos actuarían taponando los poros de la herrumbre, con lo que aumentaría la resistencia a la corrosión. Vernon [68], identificó estos compuestos mediante DRX como producto de corrosión del cobre en atmósferas industriales, sin embargo, no ha sido caracterizado sobre acero patinable.

Misawa y col. [32] estudiaron el efecto del cobre de la misma forma que hicieron con el fósforo. Sintetizaron hidróxido de hierro (II) y procedieron a realizar su oxidación en una solución que contenía concentraciones conocidas de iones Cu^{+2} , mediante un burbujeo de aire con un caudal de 1.1 L/min. Observaron que independientemente del valor del pH de la solución, el hidróxido de hierro (II) se oxidaba a la fase amorfa $\delta\text{-FeOOH}$, a diferencia de lo que ocurría en ausencia de iones Cu^{+2} , donde su formación estaba favorecida en medios neutros o ligeramente ácidos, bien por una rápida oxidación al aire o bien por oxidación, previa deshidratación del hidróxido de hierro (II). Misawa concluyó que la fase $\delta\text{-FeOOH}$ debía constituir una capa de herrumbre compacta y protectora de óxido de hierro amorfo, atribuyendo su formación en los aceros de baja aleación a una oxidación catalizada por la presencia de iones Cu^{+2} , concentrados principalmente sobre la superficie metálica.

Previamente Tomashov [69] había afirmado que el cobre, una vez concentrado en la superficie metálica del acero, era capaz de inducir pasividad anódica en el acero debido a su carácter catódico respecto al hierro. Para ello se apoyó en el hecho de que el efecto del cobre está presente desde las etapas iniciales de corrosión, cuando aún no es visible la capa de productos de corrosión sobre la superficie del acero.

Por otro lado de Miranda [70], en 1974, haciendo uso del diagrama de Pourbaix para el sistema $\text{Cu-S-H}_2\text{O}$ a 25 °C, observó que los dominios de estabilidad termodinámica de sulfatos básicos de cobre, como antlerita, $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu(OH)}_2$ y brocantita, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu(OH)}_2$, se sitúan a valores de potencial $\geq 0.33 \text{ V}_{\text{SHE}}$. Por tanto, la formación de sulfatos básicos de cobre en la herrumbre es factible solamente si el potencial de electrodo alcanza potenciales superiores a $0.33 \text{ V}_{\text{SHE}}$, de Miranda afirma que la formación de estas fases debe presentar una cinética lenta.

Suzuki y col. [71], en 1980, estudiaron el efecto del cobre sintetizando herrumbre artificial mediante precipitación interfacial entre dos disoluciones, una solución de NaOH y otra solución concentrada en FeCl_3 y FeCl_2 , a la que adicionaban o no CuCl_2 . La herrumbre artificial mostraba un contenido en cobre de 2 a 5 %, bastante superior al de una herrumbre natural formada sobre acero patinable. Extrajeron las siguientes conclusiones:

1. La adición de cobre aumenta la cohesión mecánica de la herrumbre, es decir, aumenta las fuerzas de cohesión entre las partículas coloidales que finalmente forman la herrumbre.
2. La presencia de cobre inhibe la formación de óxidos tipo espinela, magnetita, disminuyendo así la conductividad eléctrica de la capa de herrumbre.
3. El cobre incrementa la capacidad tamponadora de la herrumbre, manteniendo al H_2SO_4 concentrado en sus poros e inhibiendo así el ataque del acero.

El mismo año Schwitter y col. [72] realizaron ensayos de corrosión acelerada aplicando una etapa húmeda con las siguientes características, 20 ppm de SO_2 y 85 % HR, y otra de secado, 42 °C y 55 % HR. Ensayaron durante 9 semanas de exposición acero al carbono y diferentes aceros patinables. Además, modificaron el TDH de la etapa húmeda, obteniendo menores velocidades de corrosión cuanto menor fue el TDH (46 %), y realizaron el seguimiento del potencial, una vez finalizado el ensayo, en función del tiempo de inmersión en una solución de Na_2SO_4 0.1 M saturada en O_2 . Se produjo un descenso del potencial desde 200 mV_{SCE} hasta -400 mV_{SCE} en aproximadamente 3 horas, independientemente del contenido en Cu de la aleación. Sin embargo, la caída del potencial fue más abrupta para el acero al carbono no aleado, asociando esto a una mayor área activa. Comprobaron mediante curvas de polarización anódica que todas las aleaciones presentaban un comportamiento pasivable, si bien el pico de corriente fue notablemente mayor cuanto más rápido se había producido el descenso del potencial, lo que ocurría con el acero al carbono sin alear. Concluyeron que la pasividad es mantenida por un agente oxidante fácilmente reducible que debe estar presente en la herrumbre. Una vez agotado, el acero se vuelve activo al perder el estado pasivo.

Por último, en 1987, Stratmann y col. trataron de establecer la conexión entre la influencia del cobre y los ciclos de humectación/secado [73]. Para ello fueron capaces de medir simultáneamente el consumo de oxígeno y la disolución de hierro en cada una de las etapas del proceso corrosivo, es decir, desde que la superficie se encuentra completamente humedecida hasta que seca de forma progresiva. El sistema de medida estaba formado por dos cámaras idénticas, una con la muestra a estudiar y otra como referencia, separadas por un medidor de presión diferencial que permitía cuantificar el consumo de oxígeno. La disolución de hierro fue medida realizando una magnetización de la muestra y asumiendo la existencia de dos únicas fases ferromagnéticas: $\alpha\text{-Fe}$ y $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Puesto que no era posible adicionar SO_2 durante la

medida, las muestras de hierro puro y Fe-0.5 Cu fueron previamente corroídas durante 3-4 horas en una atmósfera húmeda de SO_2 / O_2 . De esta forma se fijó cierta cantidad de SO_2 en la capa de herrumbre como sulfato ($1 \text{ g SO}_2 \text{ m}^{-2}$).

Durante la etapa húmeda la lenta reducción de oxígeno es la etapa limitante del proceso corrosivo y no se aprecia ninguna diferencia entre el hierro puro y la aleación de Fe-0,5%Cu. Durante el período de secado la película de electrolito se va haciendo extremadamente delgada aumentando la velocidad de difusión del oxígeno. Esta aceleración del transporte de oxígeno provocó un aumento de la velocidad de corrosión del hierro puro, sin embargo no produjo el mismo efecto en la aleación Fe-0.5 Cu. Justificaron este hecho mediante dos modelos hipotéticos:

1. La adición de cobre disminuye la cinética de la reacción catódica, es decir, la reducción de oxígeno. La reacción global estaría bajo control cinético, con lo que la velocidad de corrosión no se vería afectada por el aumento del transporte de oxígeno durante el periodo de secado. El potencial de corrosión permanecería negativo durante el periodo de secado. Sin embargo, parece poco probable que el cobre metálico en la interfase metal-óxido sea capaz de retrasar la reducción de oxígeno en la interfase; tendría más sentido si la reducción tuviera lugar en la capa de herrumbre. La incorporación de cobre en las fases de óxido podría cambiar la conductividad electrónica (Fe_3O_4 vs Fe_2CuO_4 , el último aislante) y/o sus propiedades electro-catalíticas.
2. El cobre cambia la cinética de la reacción anódica. Si durante la corrosión, hay un enriquecimiento de cobre en la interfase metal-electrolito, cambiará la cinética de la disolución metálica. El potencial de corrosión sufre un desplazamiento anódico hasta que se igualan las densidades de corriente anódica y catódica, es decir, se establece una pasivación anódica o formación de una película densa de productos de corrosión que bloquea la superficie en una gran extensión.

1.3.3 Cromo

El efecto que ejerce el cromo en la corrosión atmosférica de los aceros patinables es probablemente el mejor comprendido de todos los elementos aleantes. De acuerdo a los trabajos

iniciales de Larrabee y Coburn [10] en 1961, la adición de cromo al acero al carbono produce una mejora significativa en la resistencia a la corrosión atmosférica, sin embargo, es necesaria la presencia de al menos 0,1 % Cu para que su efecto sea más notorio. Así, la pérdida de masa de los aceros al cobre experimenta un descenso para concentraciones de cromo de hasta 1,25 %.

Como fue comentado previamente, Yamashita et al. [33] establecieron en 1994 el mecanismo de formación de herrumbres protectoras más aceptado por la comunidad científica. Para ello estudiaron únicamente muestras de una composición de acero patinable (0,15 % P, 1,19 % Cr, 0,57 % Cu y 0,49 % Ni), expuestas durante 26 años a una atmósfera industrial. Detectaron mediante EPMA la presencia de alrededor de un 3 % en masa de Cr distribuido homogéneamente en la capa interna de los productos de corrosión. Esta capa estaba compuesta esencialmente por fase goetita, cuyo tamaño de partícula, inferior a 10 nm, era notablemente menor al que habitualmente posee en herrumbres formadas sobre superficies de acero al carbono, 100-200 nm [74, 75]. Esto permitía una compactación mayor de la herrumbre, con superior efecto barrera y mejor comportamiento anticorrosivo.

Yamashita, Townsend et al., por medio de un trabajo de colaboración realizado en 1998 entre investigadores japoneses y estadounidenses [76], estudiaron la herrumbre formada sobre aceros patinables expuestos en 3 ambientes industriales, 2 de ellos en Japón, durante 26 y 29 años, y el último en USA, durante 15 años. Encontraron en todos ellos un enriquecimiento en Cr de la herrumbre interna, goetita, en contacto directo con la superficie de acero, aunque, el contenido en Cr de los aceros expuestos en Japón era aproximadamente el doble que el expuesto en USA. Justificaron la presencia de cromo debido a la diferencia de solubilidades de los iones Cr^{3+} y Fe^{2+} . Dado que el ion Cr^{3+} presenta menor solubilidad, es factible que precipite como hidróxido en las etapas iniciales de la corrosión con mayor facilidad que el ion Fe^{2+} , concentrándose sobre la superficie del acero y facilitando la nucleación de cristales de goetita sustituida en cromo. Además, informaron que la fase lepidocrocita podría solubilizar un máximo de cromo no superior al 3 % en masa. De esta forma la fase lepidocrocita podría contribuir tanto al enriquecimiento de Cr por exclusión lateral del mismo, como a la formación de goetita más soluble en Cr.

Kimura et al. [77] en 2003 explicaron el efecto del Cr asociado al mecanismo de formación de la herrumbre. Inicialmente se establece una reacción de precipitación de $\text{Fe}(\text{OH})_x$ a partir de iones disueltos en la etapa de humectación. Posteriormente se produce la formación de la capa de herrumbre mediante crecimiento de grano. Ambas etapas, precipitación y crecimiento de grano, fueron englobadas en una reacción cuya velocidad fue expresada mediante la siguiente ecuación:

$$V=N \exp(-E_{\text{Nucl}}/KT) \exp(-E_{\text{Growth}}/KT) \quad (29)$$

donde N representa los lugares de reacción, E_{Nucl} la energía de activación de la precipitación, E_{Growth} la energía de activación del crecimiento de grano, K la constante de Boltzmann, y T la temperatura.

La adición de Cr produce un aumento en el número de lugares de reacción favoreciendo la nucleación heterogénea en un mayor número de puntos. Además, la formación de unidades de $\text{Cr}(\text{O},\text{OH})_6$ genera una distorsión en la estructura de la fase goetita con lo que disminuye el radio crítico. Concluyen que la nucleación ocurre en un mayor número de lugares, con lo que los granos cristalinos que finalmente se forman sobre aceros patinables presentan menores tamaños de partícula y una distribución más continua.

Yamashita, Cook et al. estudiaron en 2002 el papel del Cr en la estructura cristalina de la fase goetita, con objeto de explicar el grado de compactación de la misma en la capa interna de la herrumbre, así como su selectividad catiónica. Para ello depositaron una película de Fe-5%Cr de 100 nm de espesor sobre un monocristal de Si (100). La superficie de la aleación fue expuesta durante 720 Ks a una película de electrolito de 100 μm de espesor (0,1 kmol/m^3 Na_2SO_4 y 0,005 kmol/m^3 H_2SO_4). De esta forma la velocidad de difusión del oxígeno en la capa de electrolito no estaba impedida cinéticamente y reflejaba el proceso de corrosión atmosférica. Mientras que la lepidocrocita fue la única fase cristalina detectada por DRX, la espectroscopía Mössbauer reveló la presencia de una gran cantidad de goetita superparamagnética, 88 % (71 % < 8 nm y 17 % < 15 nm), y 12 % de lepidocrocita. Por tanto, la adición de una gran cantidad de Cr a los aceros patinables podría dar lugar a una rápida formación de goetita protectora, rica en Cr. Yamashita había informado previamente que la presencia de Cr^{3+} y SO_4^{2-} en un electrolito en

contacto directo con la superficie de los aceros patinables, generaba una herrumbre que poseía mayor capacidad protectora y aceleraba la formación de goetita rica en Cr [78].

Mediante espectroscopía de estructura fina por absorción de rayos X (XAFS), y por comparación con herrumbres sintéticas de goetita enriquecidas con un 3 % en Cr, lograron apreciar que la estructura local alrededor del Cr^{3+} es diferente del entorno del Fe^{3+} . Por tanto, el Cr^{3+} no está situado en los puntos de red del Fe^{3+} como elemento sustitucional. La unidad estructural del cristal de goetita es un octaedro de $\text{FeO}_3(\text{OH})_3$, donde cada ion Fe^{3+} está rodeado por tres O^{2-} y tres OH. La estructura global consiste en dobles cadenas de octaedros alternadas con dobles cadenas vacías. Los resultados experimentales sugieren que el Cr^{3+} se puede encontrar enlazado a iones O^{2-} , localizado en las dobles cadenas vacantes sin mostrar ninguna geometría definida con los iones Cr^{3+} y Fe^{3+} más próximos. Significa que si el Cr^{3+} forma iones complejos, CrO_x^{3-2x} , con un número elevado de iones O^{2-} , se podría dificultar la penetración de iones Cl^- o SO_4^{2-} al presentar carga negativa. Además, estos aniones complejos CrO_x^{3-2x} pueden llegar a romper las dobles cadenas vacantes por expansión, colapsando la estructura y causando la formación de cristales ultrafinos de goetita [79, 80].

Kamimura y Stratmann estudiaron la influencia del cromo en las etapas iniciales de la corrosión atmosférica del acero [81]. Utilizaron como material de ensayo Fe y tres aleaciones Fe-Cr, siendo la concentración de Cr 1, 2 y 4,6 %. La superficie de estas aleaciones fue sometida a 20 ciclos de humectación y secado, utilizando como electrolito Na_2SO_4 0,01 M con objeto de simular ambientes atmosféricos neutros en ausencia de cloruros. La etapa inicial húmeda consistió en la formación de una capa de electrolito de 500 μm de espesor sobre la superficie de las aleaciones. Posteriormente, la superficie era secada libremente a una HR del 88 % durante 14 horas, para completar finalmente su secado a una HR del 40% durante 2 horas. Posteriores humectaciones de la superficie fueron realizadas con agua destilada siguiendo el mismo procedimiento. Siguió simultáneamente la evolución del potencial de corrosión, mediante Sonda Kelvin de Barrido, y la velocidad de corrosión, mediante la técnica de consumo de oxígeno, durante cada uno de los 20 ciclos de humectación y secado. Apreciaron que la adición de Cr afectaba enormemente a la velocidad de corrosión del Fe durante la etapa de secado, ya que el consumo de oxígeno disminuyó notablemente en esta etapa, permaneciendo prácticamente constante durante la etapa húmeda.

Sin embargo, medidas realizadas mediante DRX no mostraron ninguna diferencia en cuanto a composición y cuantificación de los productos de corrosión sobre superficies de Fe y Fe-4,6Cr. Asimismo realizaron medidas mediante espectroscopía Raman, confirmando los resultados obtenidos anteriormente por DRX y observando un enriquecimiento de goetita en la capa interna de la herrumbre independientemente de la aleación.

Observaron mediante EPMA y EDS un enriquecimiento de Cr en contacto directo con la superficie metálica de la aleación Fe-4,6Cr, mostrando una relación Cr/Fe máxima de 10-15 %, mientras que la capa externa de la herrumbre presentaba únicamente una relación del 1%. Por tanto, la presencia de Cr es de nuevo, la única diferencia entre las herrumbres de Fe y los aceros que contienen Cr.

Concluyeron que la presencia de Cr inhibe la reducción de la herrumbre durante la etapa húmeda, disminuyendo la formación de estados Fe^{2+} ($\text{Fe}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}$, lepidocrocita reducida) dentro de la estructura de la lepidocrocita. Significa que aunque el potencial de corrosión alcance valores inferiores a $-200 \text{ mV}_{\text{SHE}}$ durante la etapa húmeda, no se produce un fuerte aumento en la conductividad extrínseca de la herrumbre y ésta no se transforma en un gran cátodo. Así, disminuye la velocidad de reducción del oxígeno durante la etapa de secado al limitar la reacción de transferencia electrónica. Postularon finalmente, que la principal influencia del cromo sobre el proceso de corrosión atmosférico es presumiblemente la inhibición de la reacción catódica.

Sin embargo, el efecto positivo del cromo parece no observarse en ambientes de elevada salinidad, superior a $5 \text{ mg NaCl/m}^2\text{d}$, más bien al contrario, actúa de forma perjudicial, acelerando la corrosión de los aceros patinables en ambientes costeros. La reacción de hidrólisis que origina el ion Cr^{3+} (30) promueve una fuerte disminución del pH en la superficie metálica, acelerando el proceso corrosivo [77]



1.3.4 Níquel

El níquel fue incorporado en la composición de los aceros patinables para minimizar la fragilización en caliente durante el proceso de laminación, debido al enriquecimiento de cobre en

la capa superficial del acero, y principalmente para mejorar la resistencia a la corrosión atmosférica en ambientes marinos [82]. Aunque su presencia aumenta la resistencia a la corrosión atmosférica en ambientes industriales y marinos, es necesaria una mayor proporción de níquel para obtener resultados semejantes respecto a los aceros al cobre; después de 15,5 años de exposición en ambientes marinos e industriales, adiciones de 1% Ni producían similares aumentos en la resistencia a la corrosión atmosférica de acero al carbono que la adición de 0,5 % Cu. Sin embargo, al igual que ocurría con el cromo, el efecto beneficioso del níquel se ve potenciado en gran medida por la presencia de pequeñas proporciones de cobre, 0,1 % [16]. De ahí que 1 % Ni junto con pequeños porcentajes de cobre generen aumentos notables en la resistencia a la corrosión atmosférica de los aceros patinables expuestos en ambientes marinos [10].

Chen et al., [83] estudiaron en 2007 la influencia que ejerce el níquel sobre la selectividad iónica de las herrumbres formadas en el laboratorio en ensayos de corrosión acelerada. La selectividad iónica puede ser definida de forma genérica como la libertad de movimiento de iones cargados positiva o negativamente a través de una herrumbre edificada sobre la superficie de un acero de baja aleación. Una herrumbre selectiva aniónica permite el paso de iones cargados negativamente a su través, pudiendo acceder éstos a la interfase metal/herrumbre y restringen el movimiento de iones cargados positivamente. De forma contraria, una herrumbre selectiva catiónica permite el flujo de iones cargados positivamente, entorpeciendo el desplazamiento de iones cargados negativamente a su través.

Chen et al., [83] ensayaron tres aceros, un acero al carbono suave no aleado, y dos aceros aleados con 1 % y 4 % de Ni respectivamente. Simularon ambientes marinos mediante la contaminación de la superficie con una solución de 0,3 % NaCl, mantenida durante 12 horas a 25 °C y 60 % HR. Posteriormente realizaron el proceso de contaminación durante 100 ciclos, lavando o no la superficie con agua destilada. Apreciaron mediante MEB que la herrumbre formada sobre los aceros aleados con Ni presentaba dos capas. La capa externa era porosa mientras que la capa interna mostraba elevada compacidad, cuya densidad aumentaba con la proporción de Ni en el acero. Por otro lado, la herrumbre formada sobre acero suave era completamente porosa y no mostraba una estructura dual, con lo que no podía impedir el paso de especies corrosivas a su través.

Realizaron perfiles de composición en sección transversal por medio de EDAX a los diferentes aceros ensayados. El níquel se encontraba homogéneamente distribuido en toda la herrumbre sobre los aceros aleados con 4 % Ni, y solamente existía una pequeña cantidad de Cl en la capa interna de la herrumbre. Concluyeron que la herrumbre mostraba una cierta selectividad catiónica puesto que impedía el paso de especies aniónicas agresivas, como el Cl⁻, a su través.

Por el contrario, los aceros que contenían 1 % Ni muestran Cl⁻ abundantemente en la capa interna de la herrumbre, por lo que presentan selectividad aniónica. De igual forma, el acero suave presenta una herrumbre selectiva aniónica puesto que el Cl⁻ estaba prácticamente distribuido por toda la herrumbre y enriquecido de forma notable cerca de la interfase metal/herrumbre. Concluyeron que el Ni produce un cambio en la selectividad iónica de la capa de herrumbre, disminuyendo el comportamiento aniónico de la misma hasta transformarlo a catiónico cuando el contenido de Ni supera el 4%.

Kimura et al., [84] obtuvieron en 2005 conclusiones semejantes al exponer un acero con alto contenido en Ni (3 %) y 0,4 % Cu, a un ambiente costero durante 9 años. Encontraron mediante EPMA que el Ni se encontraba distribuido en ambas capas de la herrumbre, siendo la concentración mucho mayor en la capa interna. El catión Na⁺ se encontraba localizado en la capa interna mientras que el anión Cl⁻ estaba concentrado predominantemente en la capa externa. Obtuvieron mediante ensayos por pérdida de masa que el acero con un 3 % Ni presenta una penetración media 20 veces inferior a un acero patinable convencional.

Realizaron un seguimiento in situ de la evolución de la herrumbre mediante radiación sincrotrón, simulando una exposición atmosférica aplicando ciclos de humectación y secado con agua de mar diluida. Encontraron que el Ni²⁺ ocupa huecos octaédricos dentro de la estructura de la magnetita (Fe₃O₄) sustituyendo parcialmente a iones Fe²⁺ y estabilizando la fase Fe₂NiO₄ en la herrumbre. Inicialmente se forman nuevas unidades de (Fe, Ni) O₆ que alteran la morfología de la herrumbre, precipitando Fe₂NiO₄, lo que proporciona mayores lugares para la nucleación de la nanoestructura de Fe(O,OH)₆, formando una herrumbre densamente empaquetada por granos finos. Además, también se ven modificadas las propiedades de intercambio iónico de la herrumbre. Cuando la herrumbre se humedece en condiciones de elevada salinidad y progresa la corrosión, el pH de la misma disminuye debido a la hidrólisis de los cationes metálicos (29). Se

trata de un fenómeno semejante a la corrosión por picaduras que experimentan los aceros inoxidable.



Entonces, los grupos hidroxilo (-OH) existentes en la herrumbre (FeOOH) cambian a $-\text{OH}^{2+}$, cargándose positivamente. Los iones Cl^- pueden aproximarse fácilmente a la interfase metal/herrumbre. Sin embargo, en el caso del acero con elevado contenido en Ni, se forma Fe_2NiO_4 en la capa interna, incrementando la carga negativa en la superficie de la herrumbre con respecto a una formada únicamente por FeOOH. La incorporación de iones divalentes, Ni^{2+} , dentro de la capa interna de la herrumbre produce un descenso en el punto isoelectrico de la misma de 10,3 a 5,8, ya que se encuentran sobre lugares con carga efectiva negativa comparado con los iones trivalentes [85, 86]. Por tanto, favorecen el cambio hacia una selectividad catiónica de la herrumbre interna donde ésta acumula Na^+ en lugar de Cl^- , formándose FeOO^-Na^+ , que impide un descenso del pH en la interfase metal/herrumbre. En conclusión, los iones cloruro son expulsados de la interfase metal/herrumbre, protegiendo al acero durante un mayor periodo de tiempo en ambientes de elevada salinidad.

Por otro lado, Nishimura et al. analizaron el diagrama binario de Pourbaix Fe-Ni. Observaron que la fase NiFe_2O_4 se forma en un gran rango de potencial desde pH 7 a 14, con lo que elimina la corrosión del Fe puro en medios básicos y aumenta el rango de estabilidad de la región pasiva en medios neutros [87].

2. OBJETIVOS PERSEGUIDOS EN ESTA INVESTIGACIÓN

Numerosos países han llevado a cabo estudios de corrosión atmosférica de aceros patinables. En España, a pesar de su gran tradición en la investigación sobre corrosión atmosférica, hasta ahora no se habían realizado estudios con este importante material.

Previamente a la realización de la tesis doctoral se expusieron durante tres años en una de las terrazas del CENIM (atmósfera urbana) probetas de acero al carbono y de dos aceros patinables comerciales, con el fin de conocer la velocidad de corrosión atmosférica de estos materiales [88]. En la Tabla 7 se expone la composición química de los distintos aceros y en la Figura 4 los resultados de corrosión frente al tiempo de exposición.

Tabla 7: Composición química de los aceros ensayados

| Aceros | Tipo | Composición química (% en peso) | | | | | | | |
|--------|------------|---------------------------------|------|------|--------|--------|------|------|------|
| | | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cu |
| A | patinable | 0,12 | 0,38 | 0,40 | 0,089 | <0,005 | 0,65 | 0,16 | 0,33 |
| B | patinable | 0,13 | 0,33 | 1,12 | 0,021 | 0,010 | 0,35 | 0,18 | 0,39 |
| C | al carbono | 0,13 | 0,09 | 0,55 | <0,020 | 0,018 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |

Por un lado, se observa que los aceros patinables ofrecen una mayor resistencia a la corrosión atmosférica con respecto al acero al carbono ya desde el primer año de exposición. Por otro lado, no parece influir en la velocidad de corrosión atmosférica un aumento en la concentración de Cr (de 0,35 a 0,65 %). Por tanto, resultaba de interés conocer el efecto del cromo en la velocidad de corrosión en un espectro más amplio de condiciones atmosféricas.

Es conocido que una de las limitaciones más importantes en la utilización de los aceros patinables en la atmósfera lo constituye su empleo en atmósferas marinas, donde con los aceros patinables convencionales no tiene lugar la formación de la pátina protectora que caracteriza a este tipo de aceros. Ello ha dado lugar últimamente a la aparición de aceros patinables avanzados, incorporando níquel en su composición, de mayor resistencia a la corrosión atmosférica en atmósferas marinas. Sin embargo, no se dispone de mucha información sobre la corrosión atmosférica de este tipo de material. Interesaba, por tanto, conocer el comportamiento

en la atmósfera de este tipo de aceros patinables con distintos contenidos en níquel (1-3 %) en atmósferas marinas de carácter moderado, con distinto grado de salinidad (30 y 75 mg Cl⁻/m²d), para así conocer el umbral de salinidad atmosférica donde pudiera utilizarse este tipo de aceros patinables.

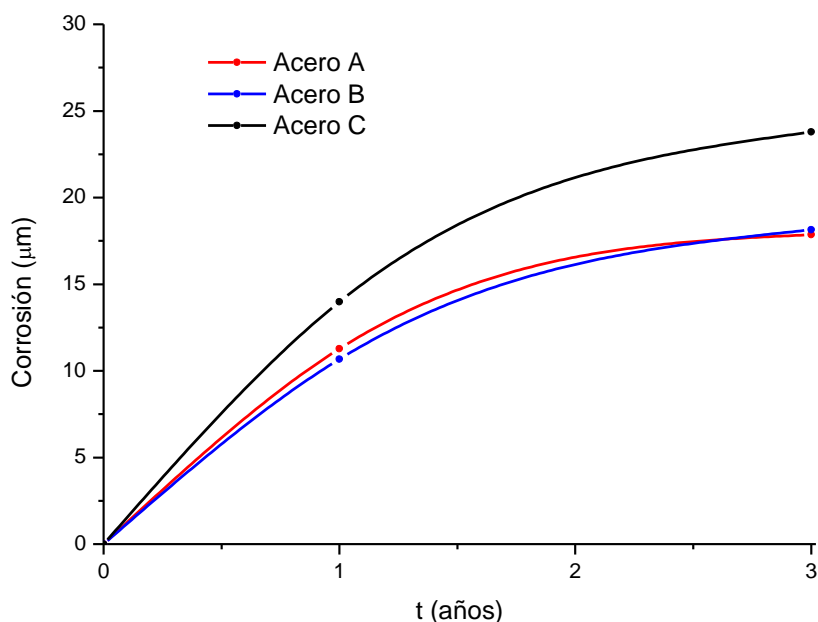


Figura 4: Velocidad de corrosión en función del tiempo transcurridos tres años de exposición

Sobre estas bases se diseñó un estudio experimental fabricándose en el CENIM 14 aceros, en los que a partir de un acero al cobre de referencia (Acero 1) se modificó su composición en cuanto a los contenidos en Cu, Cr y Ni. Un mayor contenido en cromo y cobre dio lugar a los Aceros 7 y 11, en tanto que los Aceros 4, 5 y 6 se reservaron para estudiar el efecto del níquel. Por último, se consideró el Acero 14 con altos contenidos en los tres elementos aleantes. Estos siete aceros centrarán la investigación que se expone en la presente Tesis.

No se quiso desaprovechar esta oportunidad para llevar a cabo la investigación en un amplio espectro de condiciones atmosféricas, desde las menos agresivas (atmósferas rural y urbana de El Pardo y Madrid respectivamente) a las atmósferas industriales de Avilés y Kopisty (República Checa), y a las marinas ya referidas de Cabo Vilano, para conocer en profundidad la aplicabilidad de estos materiales en función de las condiciones ambientales.

En la investigación que se presenta en esta Memoria se acude a un número importante de técnicas experimentales:

- a. Ensayos naturales de exposición atmosférica y ensayos acelerados cíclicos de humectación/secado, del tipo Cebelcor (en el CENIM) y tipo SAE J2334 (en la Universidad Old Dominion de Norfolk, Virginia, EEUU).
- b. Técnicas de caracterización de herrumbres, como difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Mössbauer (EM) (en el Instituto de Química-Física Rocasolano (CSIC), espectroscopía Raman (ER) (en la Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia), microscopía óptica con luz polarizada y microscopía electrónica de barrido (MEB).
- c. Técnicas electroquímicas, como potencial de corrosión a circuito abierto y su evolución con el tiempo, espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), esta última en la Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Fabricación de nuevas composiciones de aceros patinables

Como ha sido comentado con anterioridad los aceros patinables comerciales se diferencian del acero al carbono debido a la adición de una serie de elementos aleantes cuya composición típica es aproximadamente 0,2-0,4 % Cu, 0,4-0,7 % Cr y < 0,5 % Ni.

Ningún acero patinable es capaz de edificar una herrumbre protectora frente a la corrosión atmosférica en ambientes con niveles elevados de humedad y escasa exposición a la luz solar, es decir, sometido a humectaciones sin un posterior y completo secado. Asimismo, existen determinados niveles críticos de contaminación medioambiental que limitan el uso de los actuales aceros patinables comerciales, lo que abre el camino de la investigación al desarrollo de nuevas composiciones de aceros patinables. Así, en las atmósferas marinas se desaconseja la aplicación de los aceros patinables convencionales para velocidades de depósito de Cl⁻ superiores a 3 mg/m²d [89]. Tampoco son apropiados en atmósferas industriales con una concentración volumétrica de SO₂ superior a 86 mg/m²d [90]. En la literatura se pueden encontrar también niveles críticos de contaminación diferentes a los citados anteriormente, formulados por distintos organismos e instituciones [91]. Es evidente que semejantes ambientes imponen serias limitaciones a los aceros patinables comerciales, no solamente en la etapa de selección del material sino lo que es aún peor, en la etapa de mantenimiento en aquellos casos en los que por desconocimiento fueron aplicados, pudiendo desembocar en el colapso de la estructura de la que forman parte.

En la investigación que se expone en esta Memoria, se han fabricado 14 aleaciones de acero patinable, incluyendo el acero al cobre, mediante la técnica de refusión por electroescoria o ESR (Electroslag Remelting), utilizando el horno existente en las instalaciones del CENIM.

Se han efectuado modificaciones en el contenido de Cu, Cr y Ni con los siguientes niveles nominales de concentración:

1. 0,3, 0,5 y 1 % Cu.
2. 0 y 0,5 % Cr.
3. 0, 1, 2 y 3 % Ni.

3.1.1 Fundamentos del proceso de refusión por electroescoria (ESR)

ESR es un proceso de refusión en el que el material a ser procesado se utiliza como electrodo consumible. La principal característica del proceso es la de permitir la producción de lingotes de mejor calidad que la del material inicial mediante solidificación controlada y afinado químico. Esto se traduce en una mejor ductilidad y tenacidad en la dirección transversal a la de laminación o de forja, además de una menor microsegregación de impurezas.

El proceso, que se esquematiza en la Figura 5, consiste básicamente en una barra, habitualmente obtenida por fusión y colada convencional, que actúa como electrodo, un baño de escoria y una placa base que hace de segundo electrodo y cierra el circuito eléctrico.

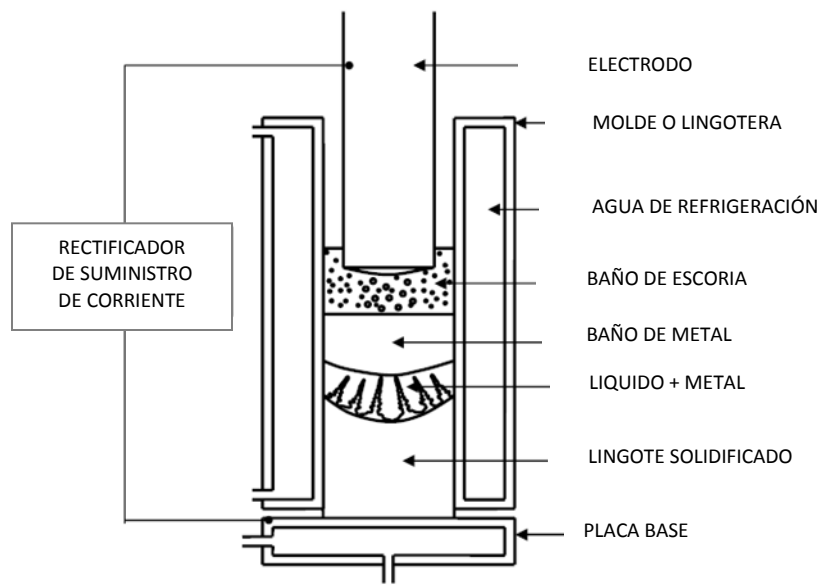


Figura 5: Esquema del proceso de refusión por electroescoria (ESR)

Para iniciar la fusión se hace circular una corriente, alterna o continua, desde el electrodo hasta la placa base, pasando a través de la escoria fundida. Debido a la resistividad eléctrica de la escoria, se genera calentamiento por efecto Joule y esta energía se transfiere a la superficie de la barra, al molde y a la punta del electrodo que se está refundiendo. El metal fundido, en forma de gotas o de flujo constante, pasa a través de la escoria y solidifica en forma de lingote en la placa base, por conducción controlada en contacto con las paredes refrigeradas del molde. Además de permitir mejorar la estructura, la técnica permite eliminar las inclusiones, que quedan flotando en

la escoria, así como desoxidar y alear aceros mediante la adición periódica de desoxidantes y/o ferroaleaciones al baño de escoria [92].

El horno de ESR que se utilizó para la fabricación de las nuevas composiciones de acero patinable tiene una capacidad para refinar lingotes de hasta 30 kg. La lingotera posee un diámetro superior de 90 mm, un diámetro inferior de 110 mm y una altura de 700 mm. La potencia aplicada para la fusión fue de 45 kW, lo que permitió una velocidad de colada de 0,5 kg/min.

3.1.2 Procedimiento para la obtención de los aceros patinables

Inicialmente se partió de una barra de acero extrasuave (Tabla 8) que se utilizó como electrodo consumible.

Tabla 8: Composición de la barra de acero extrasuave utilizada como electrodo consumible

| % C | % Si | % Mn | % P | % S | % Al | % Cu | % Ni | % Cr |
|------|------|------|-------|-------|--------|------|------|------|
| 0,19 | 0,25 | 0,73 | 0,017 | 0,027 | <0,010 | 0,24 | 0,11 | 0,09 |

Dado que la velocidad de fusión del electrodo fue fijada a 0,5 kg/min, el proceso consistió en ir adicionando cada minuto las proporciones necesarias de aleantes, Cu, Ni y Cr, al baño de la escoria, para obtener así la composición deseada. Previamente se prepararon mediante pesadas, el conjunto de mezclas o adiciones que contenían la proporción de aleantes adecuada para cada composición. Puesto que el peso final del lingote fue de aproximadamente 30 kg, se realizaron al menos 60 adiciones al baño de la escoria. Las pesadas, en forma de polvo, contenían Cu del 99 % de pureza, Ni del 99,5 % de pureza y la ferroaleación Fe-Cr con una riqueza en Cr del 69,85 %. Una vez todas las pesadas fueron añadidas, se dejó enfriar el lingote para poder extraerlo del molde. El proceso queda esquematizado en la Figura 6.

Las adiciones se calcularon teniendo en cuenta la composición del acero extrasuave de partida y la riqueza de los elementos de adición. Se consideró además un 10 % de pérdidas de cada elemento, de acuerdo a la experiencia con el equipo ESR del Prof. Sebastián F. Medina Martín y su grupo de investigación, quienes colaboraron intensamente durante todo el proceso de

fabricación. Desde aquí nuestro enorme agradecimiento. Además, cada adición contenía Fe-Si para evitar la oxidación del acero.

La escoria utilizada en el proceso de ESR estaba compuesta por un 70% de espato flúor (CaF_2) y 30% de Al_2O_3 . Se precalentaba en un horno de mufla (antes de introducirla en la lingotera) para eliminar la humedad y acelerar la fusión de la misma. Cuando la escoria fundía en la lingotera, aproximadamente 8 minutos, se realizaban las adiciones al baño para obtener la composición deseada.



Figura 6: Esquema del proceso de refusión por electroescoria (ESR):

a) Horno ESR, b) Adicionando aleantes, c) Horno ESR en funcionamiento, d) Finalización de la refusión y e, f y g) Secuencia de enfriamiento del lingote

3.2 Procesado de las aleaciones fabricadas

3.2.1 Etapa de forja

Los lingotes obtenidos tras el proceso ESR (Figura 7) fueron forjados en la empresa Talleres Gainza, S. L., situada en la localidad guipuzcoana de Zestoa. Para ello se aplicó una fuerza media de 3200 Tm mediante la prensa comercial HYDROMECH HSF-5000.



Figura 7: Lingotes obtenidos en el proceso ESR

Previamente a la aplicación de la carga, los lingotes fueron sometidos a un tratamiento térmico para situar a los diferentes aceros dentro del campo austenítico. Primero se realizó un precalentamiento desde horno frío hasta 650 °C, siendo la velocidad de calentamiento inferior a 200 ° C/h. A continuación se mantuvo la temperatura constante durante una hora. Posteriormente, se realizó el calentamiento de los mismos a la velocidad máxima del horno hasta alcanzar la temperatura de forja de 1200 °C, manteniéndose esa temperatura durante una hora. Transcurrido ese tiempo, los lingotes fueron extraídos del horno, posicionados en el plato inferior de la prensa y forjados en una sola etapa (un solo calor) hasta conseguir el menor espesor posible de la placa o torta resultante (ver Figura 8). Las tortas resultantes presentaban forma elíptica, con unas dimensiones aproximadas en sus ejes de 500 x 300 mm, y un espesor en un rango comprendido entre 17 y 25 mm (Figura 9).

El tiempo del proceso de forja fue inferior a 10 segundos, con una temperatura final de forja comprendida entre 800 y 850 °C.



Figura 8: Imágenes de la prensa en funcionamiento. Arriba, previamente a la aplicación de la fuerza, y abajo, en el momento de aplicación de la fuerza



Figura 9: Tortas obtenidas tras el proceso de forja

3.2.2 Etapa de laminación

El proceso de laminación fue realizado en la Facultad de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad de Gante, Bélgica, concretamente en las instalaciones del Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería.

Todas las tortas tuvieron que ser troceadas en 6 piezas para ajustarlas a las dimensiones de la laminadora. Por tanto, se realizaron 6 laminaciones en caliente por cada composición, sumando un total de 84 laminaciones.

Antes del proceso de laminación, las piezas correspondientes a las diferentes aleaciones fueron calentadas hasta una temperatura de 1200 °C para llevarlas al campo austenítico. De todas las aleaciones fabricadas, únicamente una aleación tuvo un calentamiento diferente debido a su alta composición en cobre (1%), en la que se decidió disminuir la temperatura de calentamiento a 1100 °C para evitar una posible fragilización en caliente, debido a la formación de una película líquida de Cu fundido en los límites de grano de la austenita, que puede conducir a agrietamiento

durante el procesado en caliente [93]. Una vez alcanzada la temperatura de calentamiento, ésta se mantuvo constante durante una hora. A continuación, se extrajo del horno cada pieza de la torta con el uso de unas tenazas, se descascarillaron con un martillo y se transportaron de forma manual hasta la laminadora por medio de tenazas. El tiempo transcurrido en el transcurso de estas etapas fue alrededor de 2 minutos. La laminadora en caliente estaba programada por ordenador, lo que permitía conocer la evolución de la temperatura mediante pirómetros, la fuerza de laminación y el porcentaje de reducción del espesor (ver Figura 10).

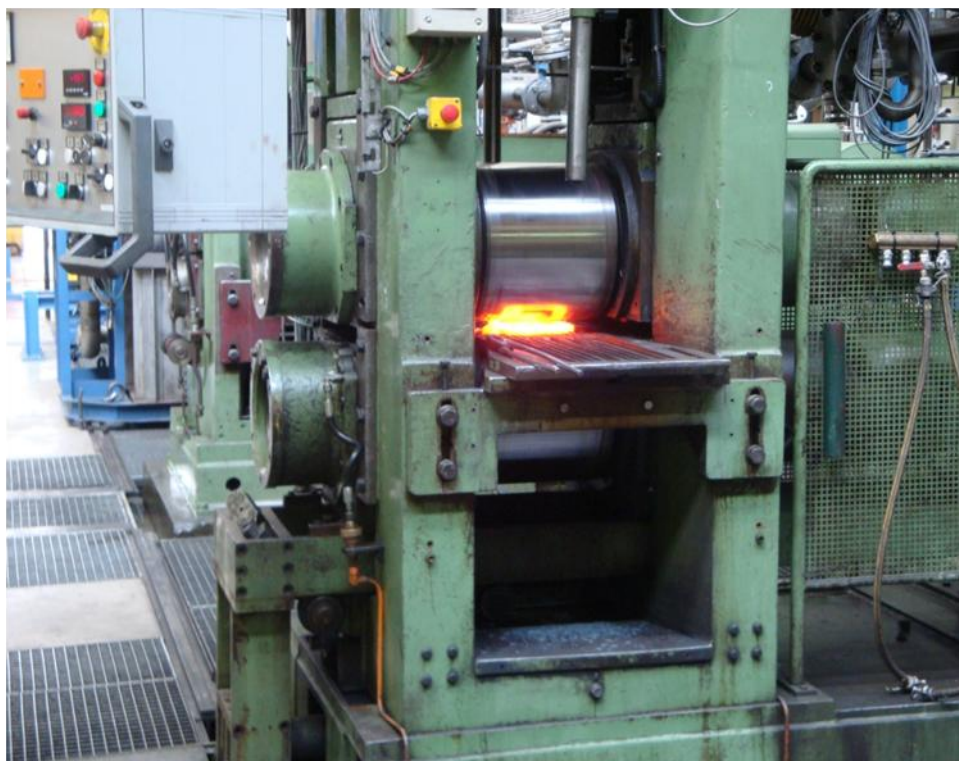


Figura 10: Laminadora en caliente utilizada

El proceso de laminación en sí es manual, esperando entre pasadas a que el material a laminar alcance la temperatura deseada antes de volver a laminar. Hay que señalar que en nuestro caso se realizaron cinco pasadas, obteniendo un espesor final de 3 mm, consumiendo un tiempo total de 90 s. Las condiciones más relevantes del proceso se encuentran reflejadas en la Tabla 9. Por último, el material se enfrió al aire a una velocidad estimada de $0,5 \text{ }^{\circ}\text{C/s}$ (ver Figura 11).

Tabla 9: Parámetros del proceso de laminación en caliente

| Pasadas | Reducción del espesor (%) | Temperatura de laminación (°C)* |
|----------------|---------------------------|---------------------------------|
| 1 ^a | 20 | 1050 |
| 2 ^a | 25 | 1020 |
| 3 ^a | 25 | 970 |
| 4 ^a | 20 | 920 |
| 5 ^a | 10 | 840 |

* Las temperaturas de laminación de la aleación con alto contenido en Cu (1 %) fueron: 950, 930, 900, 870 y 810°C respectivamente.

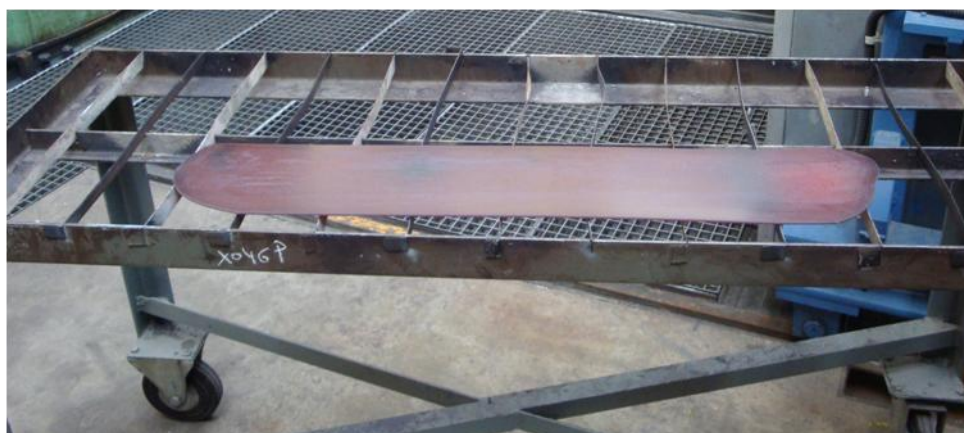


Figura 11: Pieza laminada enfriándose al aire

Sin lugar a dudas, el proceso de laminación ha sido una etapa limitante en el desarrollo de la presente Tesis. El volumen de material a laminar (300 kg) era excesivamente grande para hacerlo a nivel de laboratorio dentro de las instalaciones de que dispone el CENIM, y excesivamente pequeño para laminar en la industria. Después de infructuosos intentos en España con laminadoras a escala piloto o semipiloto, establecimos contacto con el Prof. Yvan Houbaert, de la Universidad de Gante, realizándose la laminación en los laboratorios del Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales. Al Prof. Houbaert y a su equipo de investigación les estamos enormemente agradecidos.

El tiempo transcurrido desde la fabricación en el CENIM de los aceros hasta la llegada a nuestras instalaciones del material laminado fue de 7 meses, lo que supuso un retraso enorme en el desarrollo de la investigación.

3.3 Composición de los aceros patinables fabricados

La Tabla 10 muestra la composición obtenida de los aceros patinables tras el proceso de fabricación.

Tabla 10: Composición de las 14 aleaciones de aceros patinables fabricadas mediante ESR

| Acero | % C | % Si | % Mn | % P | % S | % Al | % Cu | % Ni | % Cr |
|-------|-------|------|------|-------|-------|--------|-------------|-------------|-------------|
| 1 | 0,18 | 0,29 | 0,69 | 0,016 | 0,013 | 0,017 | 0,29 | 0,12 | 0,08 |
| 2 | 0,143 | 0,37 | 0,77 | 0,027 | 0,014 | 0,015 | 0,57 | 0,11 | 0,09 |
| 3 | 0,186 | 0,29 | 0,68 | 0,033 | 0,013 | 0,019 | 1,06 | 0,12 | 0,08 |
| 4 | 0,17 | 0,25 | 0,66 | 0,012 | 0,011 | 0,017 | 0,27 | 0,92 | 0,07 |
| 5 | 0,17 | 0,24 | 0,68 | 0,011 | 0,014 | 0,012 | 0,27 | 1,69 | 0,07 |
| 6 | 0,175 | 0,26 | 0,70 | 0,010 | 0,016 | <0,010 | 0,28 | 2,83 | 0,08 |
| 7 | 0,156 | 0,26 | 0,65 | 0,013 | 0,011 | 0,013 | 0,26 | 0,12 | 0,50 |
| 8 | 0,139 | 0,27 | 0,79 | 0,019 | 0,015 | 0,011 | 0,52 | 1,00 | 0,08 |
| 9 | 0,154 | 0,27 | 0,69 | 0,012 | 0,012 | 0,014 | 0,59 | 2,25 | <0,05 |
| 10 | 0,178 | 0,25 | 0,70 | 0,014 | 0,015 | 0,011 | 0,54 | 2,92 | 0,07 |
| 11 | 0,172 | 0,26 | 0,69 | 0,019 | 0,016 | <0,010 | 0,54 | 0,11 | 0,54 |
| 12 | 0,151 | 0,25 | 0,68 | 0,014 | 0,012 | <0,010 | 0,54 | 1,00 | 0,53 |
| 13 | 0,175 | 0,25 | 0,69 | 0,016 | 0,015 | <0,010 | 0,52 | 1,68 | 0,49 |
| 14 | 0,158 | 0,24 | 0,68 | 0,011 | 0,014 | 0,010 | 0,50 | 2,38 | 0,46 |

Aunque existen ligeras diferencias de composición con respecto a los valores reales obtenidos tras el proceso de fabricación, para comodidad del lector, la proporción de elementos aleantes será referida de aquí en adelante a su valor nominal, es decir:

- 0,3, 0,5 y 1 % Cu.

- 0 y 0,5 % Cr.
- 0, 1, 2 y 3 % Ni.

Cabe destacar que el Cu está presente en la composición de todas las aleaciones fabricadas, no ocurriendo lo mismo con el resto de elementos aleantes, Cr y Ni. El menor porcentaje de Cu (0,3 %) corresponde al contenido en cobre del acero extrasuave de partida (ver Tabla 10), y coincide con el contenido del mismo en los aceros patinables convencionales. El contenido en Cu ha sido resaltado en azul, indicando que su proporción en los respectivos aceros se debe a su adición durante el proceso de fabricación, y en negro cuando procede de la composición del electrodo consumible. De igual forma, la presencia de Ni y Cr ha sido destacada en rojo y verde respectivamente en aquellos casos en los que fueron añadidos como elementos aleantes durante el proceso de fabricación, considerándose las proporciones de 0,11% Ni y 0,08 % Cr impurezas del electrodo consumible.

El análisis de los contenidos en Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Cu y Al en todas las aleaciones de aceros patinables se realizó en superficie, mediante la técnica de análisis elemental por espectrometría de emisión óptica por lámpara de descarga luminiscente (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy, (GD-OES). Se llevó a cabo en la Unidad de Análisis Químico del CENIM, en un espectrómetro LECO, mod. SA-2000, Surface Analyzer. Por el contrario, el contenido en carbono fue determinado en volumen mediante la combustión de 5 g de viruta del material fabricado, evitando así el análisis no representativo de las posibles segregaciones superficiales de carbono producidas durante el proceso de laminado. La combustión se realizó en un horno de inducción y la determinación del contenido de carbono mediante la técnica de absorción en el IR, todo ello fue realizado en un equipo LECO, modelo CS230.

3.4 Caracterización microestructural de los aceros patinables fabricados

La microestructura de los aceros fue estudiada, tanto en corte transversal como longitudinal, mediante microscopía óptica (MO), una vez preparadas las muestras metalográficas. La preparación consistió: 1º) en un desbaste progresivo con papel de lija de SiC hasta grado 1600, 2º) pulido a espejo con pasta de diamante de 1µm de tamaño de partícula, y 3º) ataque químico por inmersión durante 30 segundos en una disolución de Nital al 2 % (98 % etanol y 2% HNO₃),

finalizando el ataque con chorro de agua fría, arrastre de la misma con acetona y secado con aire caliente forzado. Se ha utilizado un microscopio óptico marca OLYMPUS, modelo PME 3, equipado con ocular micrométrico.

3.5 Preparación de las probetas de ensayo

3.5.1. Para ensayos atmosféricos

Se prepararon por corte probetas de 10 x 5 cm² para cada uno de los aceros considerados. Posteriormente, las probetas fueron sometidas a un chorreado con granalla angular G-17/G-40 hasta eliminar completamente la capa de óxidos de laminación en caliente (calamina) y obtener un estado superficial Sa2 ½ (metal casi blanco) de acuerdo a la norma sueca SIS 055900 [94], con un perfil de rugosidad de 75 µm. La Figura 12 muestra una imagen de la etapa de granallado en las instalaciones de la empresa Julio Crespo S. A.



Figura 12: Preparación superficial de las probetas mediante granallado

Además, fueron marcadas con un orificio de 3 mm de diámetro en la esquina superior izquierda, para diferenciar en el ensayo atmosférico la superficie expuesta mirando al cielo de la superficie expuesta que mira al suelo. Posteriormente fueron sometidas a un proceso de limpieza en baño de ultrasonidos, sumergiéndolas de forma consecutiva en acetona y etanol durante un minuto en ambos disolventes, secadas inmediatamente con aire caliente forzado y pesadas en una balanza analítica de sensibilidad 0,1 mg. A continuación fueron matriculadas con etiquetas de PVC fijadas a las probetas mediante abrazaderas que pasaban por el orificio previamente realizado (ver Figura 13).



Figura 13: Probeta matriculada

3.5.2 Para ensayos acelerados de corrosión en laboratorio

Se prepararon por corte probetas de $5 \times 5 \text{ cm}^2$, realizándose la misma preparación superficial que con las probetas destinadas a ensayos atmosféricos, es decir, chorreado con granalla angular G-17/G-40 hasta obtener un estado superficial Sa2 ½ con un perfil de rugosidad de $75 \mu\text{m}$, limpieza con baño de ultrasonidos en etanol y acetona y matriculación con etiquetas de PVC. Además, las probetas destinadas al ensayo de laboratorio Cebelcor fueron taladradas con una broca de 5 mm de diámetro en su parte central superior, realizándose posteriormente una rosca interior utilizando el macho de una terraja, para así obtener (si se desea) contacto eléctrico con

una varilla roscada de acero inoxidable protegida del medio con un tubo de polipropileno (Figura 14).

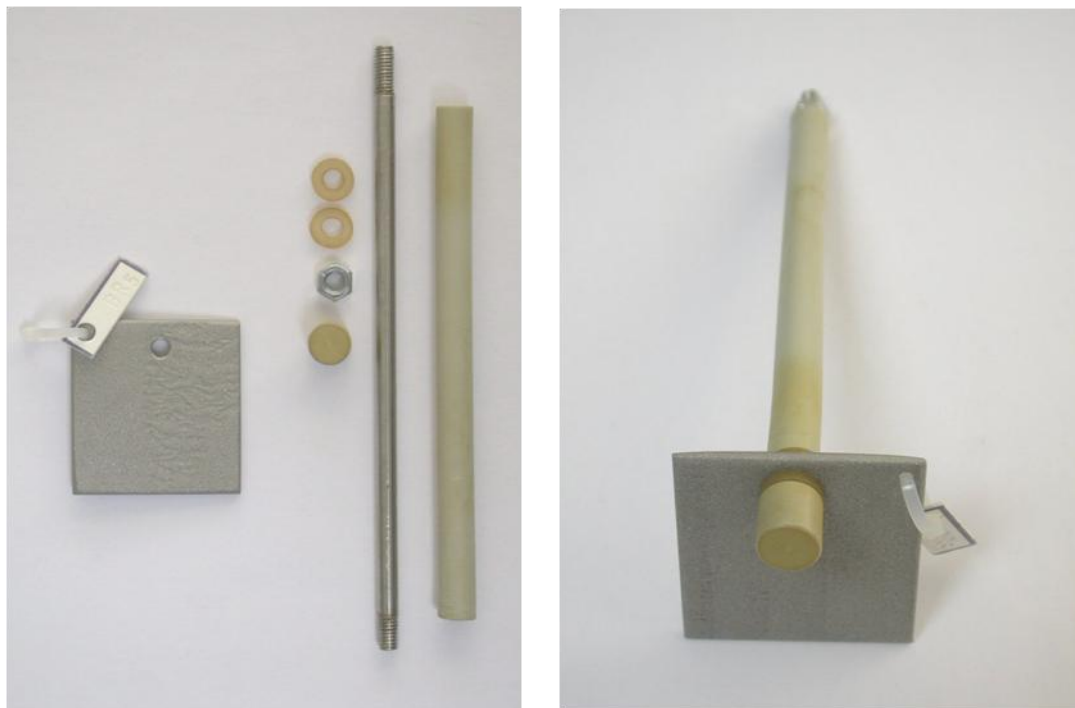


Figura 14: Probeta con contacto eléctrico

3.5.3 Para ensayos electroquímicos

Con las probetas preparadas de acuerdo al párrafo anterior, pudo seguirse la evolución del potencial de corrosión a circuito abierto durante el transcurso del ensayo Cebelcor.

Además, se prepararon dos tipos de electrodos para los aceros seleccionados:

- a) Discos rotatorios no expuestos a la acción atmosférica.
- b) Probetas planas que habían estado expuestas a la atmósfera.

Los electrodos de disco rotatorio (Figura 15) están formados por un disco de la aleación a ensayar de 5 mm de diámetro, unido mediante cinta conductora de cobre a una barra sólida de latón de 6 mm de diámetro, asegurando el contacto eléctrico. Todo ello es embutido en frío en una resina epoxídica de dos componentes hasta una altura de 60 mm. Posteriormente, el cilindro

resultante es torneado hasta alcanzar un diámetro de 17 mm. La superficie del electrodo ha sido desbastada con papel de lija de carburo de silicio hasta el grado 600.



Figura 15: Electrodo de disco rotatorio

Las probetas planas, de dimensiones $2,5 \times 5 \text{ cm}^2$, fueron destinadas al ensayo de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) mediante el uso de una celda de dos electrodos. Puesto que las probetas están completamente sumergidas durante el ensayo electroquímico EIE, el contacto eléctrico se realizó previamente al inicio del ensayo taladrando la probeta y remachando el cable de cobre. Esta unión, al igual que toda la superficie de la cara que había estado expuesta a la atmósfera mirando al suelo y los cuatro bordes o aristas de la probeta, fueron protegidos mediante adhesivo epoxídico de dos componentes. La Figura 16 muestra la probeta así preparada antes de la realización del ensayo electroquímico.



Figura 16: Probeta que ha estado expuesta a la atmósfera, preparada para el ensayo EIE

3.5.4 Para ensayos mecánicos

Mediante la técnica de electroerosión por hilo se prepararon por mecanizado probetas de tracción de acuerdo a la norma ASTM E8 [95]. Se trata de un proceso termoeléctrico donde la pieza a mecanizar se sumerge en un medio dieléctrico como es el agua. Al establecerse una diferencia de potencial entre la pieza y un electrodo, generalmente de latón, se producen descargas que van erosionando la pieza y estableciendo la geometría deseada. La Figura 17 muestra una probeta de

tracción con las dimensiones finales, donde se destaca la longitud calibrada L utilizada para el cálculo del alargamiento o ductilidad.

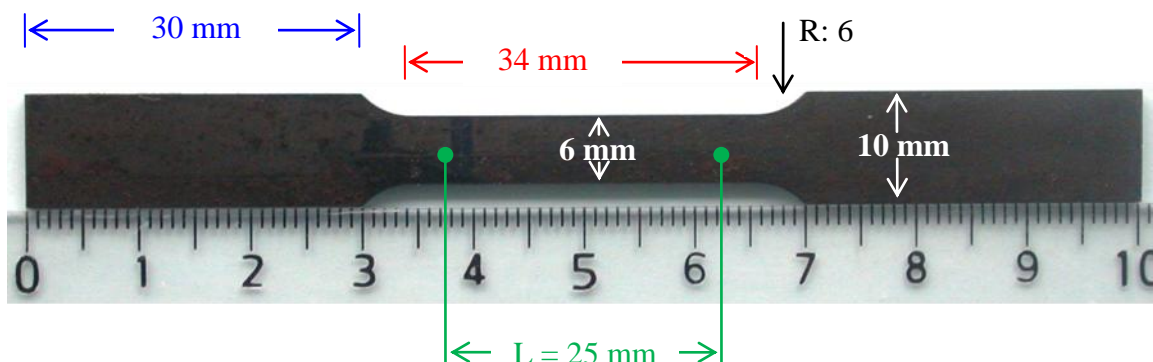


Figura 17: Dimensiones de la probeta de tracción utilizada

3.6 Ensayos atmosféricos

3.6.1 Selección de puntos de experimentación

Los aceros fueron expuestos en las 6 estaciones de corrosión atmosférica que se detallan en la Tabla 11.

Las estaciones de ensayo de El Pardo, Madrid y Avilés han sido utilizadas en el pasado por el grupo de corrosión atmosférica y pinturas anticorrosivas (CAPA) del CENIM. Son estaciones ampliamente caracterizadas desde el punto de vista de la corrosividad ambiental. En cuanto a la estación de Kopisty fue necesario establecer un acuerdo de colaboración con el Instituto SVUOM de la República Checa. Esta estación presenta un carácter industrial moderado (mayor nivel de SO_2) y pertenece al grupo que lidera la Prof. Dagmar Knotkova, coordinadora internacional del comité ISO TC 156 WG 4 de Corrosión Atmosférica. En cuanto a las estaciones marinas en los terrenos del parque eólico de Cabo Vilano, no existían con anterioridad y tuvo que formalizarse con ENEL-Green Power España un convenio de colaboración temporal. Para determinar los puntos de experimentación correspondientes a las salinidades atmosféricas deseables para el estudio, en el entorno de $60 \text{ mg Cl}^-/\text{m}^2\text{d}$, fue necesario realizar un estudio previo y acelerado para estimar de forma indirecta la salinidad existente en el parque eólico de Cabo Vilano. Para ello, se utilizó el ensayo CLIMAT (iniciales de Classification of Industrial and Marine Atmospheres), denominado también técnica de “alambre sobre tornillo”, desarrollado por la empresa canadiense Alcan Research

and Development Ltd. para medir posibles efectos galvánicos entre cables conductores de aluminio y el refuerzo interior de acero [96].

Tabla 11: Estaciones de ensayo de corrosión atmosférica utilizadas en la presente Tesis

| Tipo de atmósfera | Ubicación | Organismo | TDH (%) | T (°C) | HR (%) | SO ₂ (mg/m ² d) | Cl ⁻ (mg/m ² d) | Categoría de corrosividad* |
|-------------------|-------------------|--|---------|--------|--------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|
| Rural | El Pardo (Madrid) | Confederación Hidrográfica del Tajo | 36 | 15,3 | 69 | 0,28 | 3,6 | C2 |
| Urbana | Madrid | CENIM/CSIC | 28 | 14,2 | 63 | 0,8 | 3,3 | C2 |
| Industrial | Ligera | Avilés (Asturias) Centro de Desarrollo Tecnológico de Arcelor Mittal | 46 | 14,5 | 78 | 4,6 | 7,8 | C2 |
| | Moderada | Kopisty (Rep. Checa) Inst. Nacional de Investigación para la Protección de Materiales (SVUOM) | 45 | 8,9 | 73 | 14,2 | - | C3 |
| | Moderada 1 | Cabo Vilano (La Coruña) Parque Eólico Cabo Vilano | 40 | 14,4 | 76 | 0,66 | 29,9 | C3 |
| Moderada 2 | 40 | | 14,3 | 76 | 0,92 | 74,7 | C4 | |

TDH: Número de horas/año en que la HR > 80% y la T > 0° C según ISO 9223 [97]

- No disponible

* Estimada a partir del dato de corrosión del acero del primer año de exposición, según ISO 9223 [97]

Este ensayo consiste en la evaluación de la pérdida de masa que experimenta un alambre de aluminio de 1 mm de diámetro que ha estado expuesto durante 3 meses en la atmósfera en las siguientes situaciones: en espiral (Al) (a), enrollado firmemente en la rosca de un tornillo de PVC (Al/PVC) (b), y enrollado firmemente en la rosca de dos tornillos de comportamiento

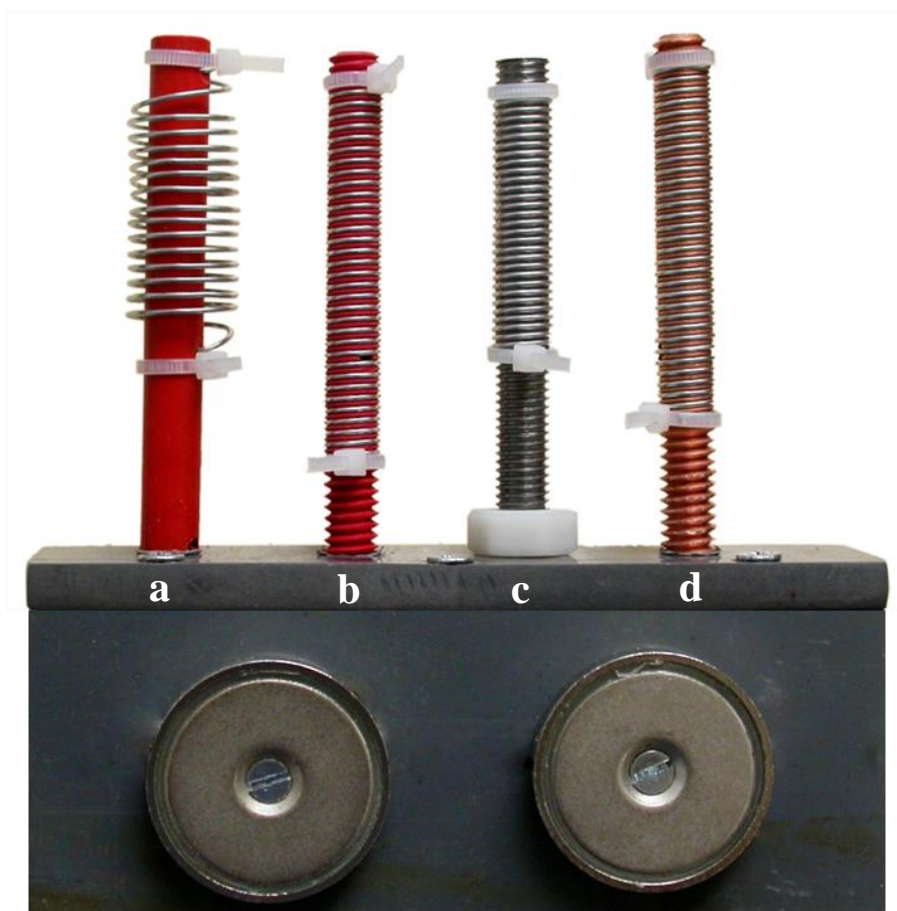


Figura 18: Probetas de alambre sobre tornillo.
a: Al en espiral, b: Al/PVC, c: Al/Fe y d: Al/Cu

catódico: hierro (Al/Fe) (c) y cobre (Al/Cu) (d) [98]. En la Figura 18 pueden observarse las probetas de alambre sobre tornillo soportadas en un pequeño bastidor de PVC provisto de dos imanes de neodimio utilizados como sistemas de fijación sobre metales ferromagnéticos.

El alambre de aluminio experimenta diferentes procesos de corrosión en función del tipo de probeta CLIMAT. La probeta de aluminio en espiral debe su pérdida de masa a la corrosión generalizada que experimenta el alambre en una determinada atmósfera. En cuanto al alambre de aluminio enrollado en el tornillo de PVC (Al/PVC), además de corrosión generalizada, el aluminio experimenta corrosión en resquicio, debido a que se establecen pilas de aireación

diferencial por la presencia de la rosca del tornillo. Suele denominarse índice general de corrosión atmosférica al porcentaje de pérdida de masa del alambre de aluminio, bien en espiral o enrollado al tornillo de PVC. Otra situación diferente es la corrosión que experimenta el alambre de aluminio enrollado en los tornillos metálicos de Fe (Al/Fe) y Cu (Al/Cu). Además de la corrosión generalizada y corrosión en resquicio, el aluminio sufre, en estas dos situaciones, el efecto del par galvánico en cuestión.

Estudios realizados por Doyle y Wright [99] indican que el par galvánico Al/Fe es muy sensible a las atmósferas marinas y poco a las atmósferas industriales, denominándose índice de corrosión marina (ICM) al porcentaje de pérdida de masa del alambre de aluminio en este par. En cuanto a la probeta Al/Cu es sensible a ambos tipos de atmósfera, industrial y marina, denominándose índice de corrosión industrial (ICI) al porcentaje de pérdida de masa del alambre de aluminio en el par galvánico Al/Cu.

Para seleccionar la ubicación de dos estaciones de ensayo que estuvieran expuestas a dos atmósferas marinas de agresividad moderada (salinidades atmosféricas en el entorno de $60 \text{ mg/m}^2\text{d}$), inicialmente se realizó una inspección visual en campo del parque eólico Cabo Vilano, seleccionándose 5 zonas geográficas como posibles ubicaciones de las estaciones de ensayo, en las que se situaron sensores CLIMAT. La principal variable utilizada en la selección de las diferentes zonas fue la distancia a la costa, así como las direcciones predominantes de los vientos y la experiencia del personal de mantenimiento del parque eólico. La Figura 19 muestra la situación física de los 5 puntos geográficos seleccionados.

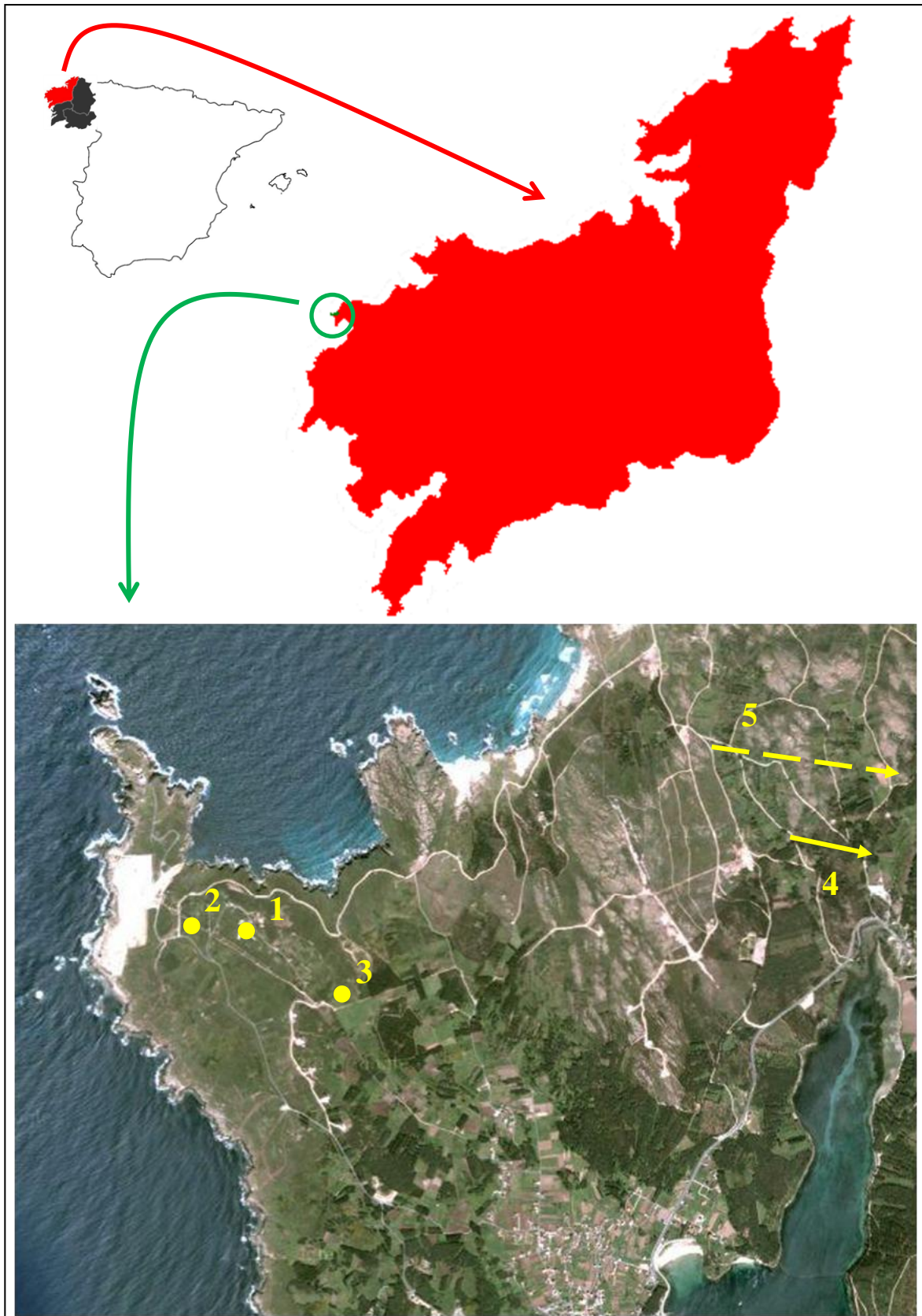


Figura 19: Situación geográfica de los 5 puntos seleccionados inicialmente en el parque eólico Cabo Vilano

De los 5 puntos seleccionados, las zonas 1 y 2 son las más próximas a la línea de la costa, la zona 3 corresponde a un lugar intermedio, mientras que las zonas 4 y 5 están algo más alejadas, cayendo fuera de las dimensiones del plano de la Figura 19.

En la Figura 20 puede observarse uno de los puntos seleccionados, junto con los sensores CLIMAT fijados en los mástiles de aerogeneradores mediante imanes.

Transcurridos los 3 meses de exposición, Jul-Sept 2009, fueron retirados los sensores CLIMAT de cada uno de los 5 aerogeneradores seleccionados. Ya en el laboratorio, una vez desenrollado el alambre de aluminio del tornillo, se eliminaron los productos de corrosión del alambre de acuerdo a la norma ISO 9226 [100], calculándose la pérdida de masa según la norma ISO 8407 [101] y expresándola como porcentaje de la masa inicial. Atendiendo a los resultados presentados en la Tabla 12, la zona 1 es una atmósfera marina severa, la zona 2 una atmósfera moderadamente severa, mientras que las zonas 3, 4 y 5 pueden ser consideradas atmósferas marinas moderadas [102], siendo las dos últimas prácticamente idénticas.

Tabla 12: Pérdidas de masa (%) del alambre de aluminio en probetas “alambre sobre tornillo”, al cabo de tres meses de exposición y clasificación según el índice de corrosión marina (ICM) del par Al/Fe

| Zona | Al | Al/PVC | Al/Cu | Al/Fe | Clasificación según Doyle y Wright [99] |
|------|------|--------|-------|--------------|---|
| 1 | 0,35 | 0,50 | 39,09 | 14,05 | Severa |
| 2 | 0,20 | 0,46 | 16,05 | 7,37 | Moderadamente severa |
| 3 | 0,13 | 0,15 | 5,40 | 3,12 | Moderada |
| 4 | 0,13 | 0,10 | 4,27 | 2,32 | Moderada |
| 5 | 0,16 | 0,12 | 4,82 | 2,46 | Moderada |

En la literatura se han publicado resultados de ensayos CLIMAT en regiones en las que se ha medido la salinidad atmosférica [98, 103]. Por tanto, hemos obtenido la relación existente entre salinidad atmosférica y pérdida de masa del alambre de aluminio para el par galvánico Al/Fe. La Figura 21, muestra el mejor ajuste lineal por mínimos cuadrados de estas dos variables, en donde

$$\% \text{ Pérdida de masa alambre de Al} = -0,015 + 0,056 \text{ Salinidad (mg/m}^2\text{día)} \quad (32)$$



Figura 20: Probetas CLIMAT fijadas mediante imanes en el mástil de aerogeneradores

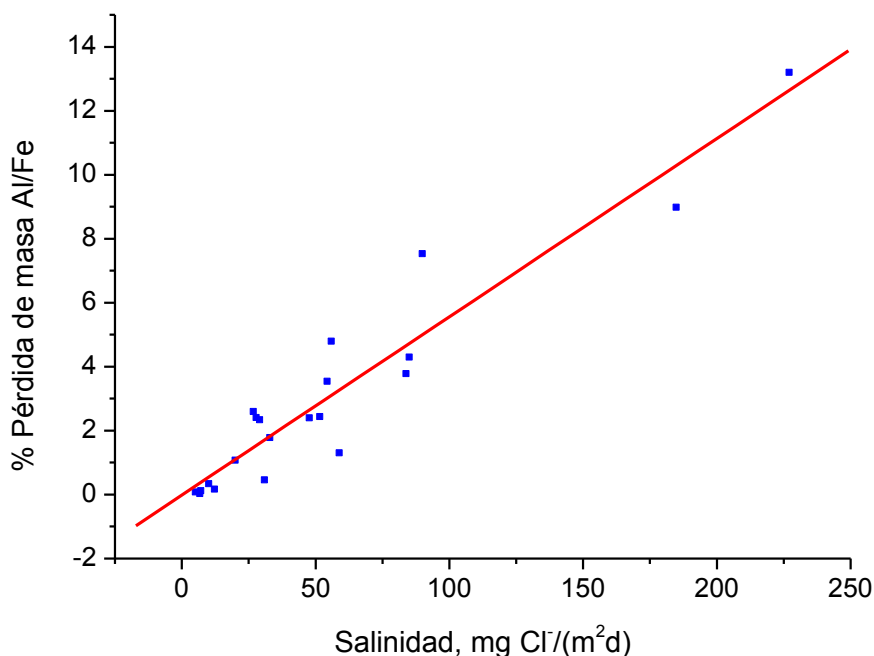


Figura 21: Relación lineal entre la pérdida de masa de alambre de aluminio en el par Al/Fe vs. salinidad atmosférica

Utilizando la relación lineal de la ecuación (32) y sustituyendo los porcentajes de pérdidas de masa de los alambres de aluminio que formaban parte del par galvánico Al/Fe, estimamos la salinidad de las 5 zonas seleccionadas que se muestran en la Tabla 13:

Tabla 13: Estimación de la salinidad existente en las zonas seleccionadas del parque eólico Cabo Vilano

| Zonas | Salinidad estimada (mg Cl ⁻ /(m ² d)) | Clasificación (ICM) [99] |
|-------|---|--------------------------|
| 1 | 251 | Severa |
| 2 | 132 | Moderada severa |
| 3 | 56 | Moderada |
| 4 | 44 | Moderada |
| 5 | 42 | Moderada |

Ya que el objetivo principal de la investigación es el desarrollo de aceros patinables para su aplicación en atmósferas marinas de salinidad moderada, se descartaron las zonas 1 y 2 como posibles estaciones atmosféricas por su elevada salinidad, así como la zona 4 por mostrar

semejante salinidad respecto a la zona 5, seleccionándose para la investigación dos puntos de experimentación, zonas 3 y 5, con salinidades moderadas algo diferenciadas.

3.6.2 Montaje de las estaciones de corrosión atmosférica

Puesto que las estaciones están asentadas sobre suelo firme (Figura 22), se optó por construir bastidores tipo “pupitre”, sobre los que se colocan los soportes de las probetas y los módulos que alojan los dispositivos de medida de parámetros ambientales.



Figura 22: Estación atmosférica de corrosión

Las estaciones de ensayo están construidas con acero galvanizado pintado, y se encuentran firmemente sujetas al suelo mediante pletinas pesadas de acero al carbono, soldadas en la base de la estructura y clavadas, a su vez, al terreno por medio de estacas metálicas. Además, se cercaron con vallas de acero galvanizado.

Dispositivos experimentales situados en las estaciones de ensayo

A excepción de la estación de ensayo situada en Kopisty, República Checa, en las estaciones de ensayo se expusieron:

a. Probetas de acero al carbono

Para evaluar la corrosividad atmosférica por gravimetría, de acuerdo a las normas ISO 9226 [100] y 8407 [101], se han dispuesto por duplicado, probetas de acero al carbono lisas y sin chorrear de 10 x 15 cm² durante un año de exposición.

La Tabla 14 muestra la categoría de corrosividad de las distintas atmósferas a tenor de la corrosión experimentada por el acero al carbono durante el primer año de exposición.

Tabla 14: Categoría de corrosividad de las atmósferas consideradas de acuerdo a la norma ISO 9226

| Atmósfera | Corrosión del 1 ^{er} año del acero al carbono (μm) | Categoría de corrosividad según ISO 9223 | |
|----------------|--|--|-------------------------|
| El Pardo | 4,66 | C2 | |
| Madrid | 6,43 | C2 | (1,3-25 μm) |
| Avilés | 23,84 | C2 | |
| Kopisty * | - | C3 | (25-50 μm) |
| Cabo Vilano 30 | 29,98 | C3 | |
| Cabo Vilano 75 | 55,23 | C4 | (50-80 μm) |

*Obtenido a partir de datos medioambientales procedentes del programa cooperativo internacional UN/ECE [104]

b. Probetas de alambre de aluminio sobre tornillo

Se instalaron probetas de alambre de aluminio de 1 mm de diámetro y 90 cm de longitud, enrollado firmemente en las roscas de dos tornillos de comportamiento catódico: hierro (Al/Fe) y cobre (Al/Cu) [98]. Estas probetas estuvieron expuestas durante tres meses a la atmósfera, al cabo de los cuales se sustituyeron por otra serie de probetas. En total, se realizaron cuatro series consecutivas de ensayos hasta completar un año de exposición. Al igual que en el estudio previo para la selección de puntos de experimentación en la atmósfera marina de Cabo Vilano, la corrosividad se determinó gravimétricamente de acuerdo a las normas ISO 9226 y 8407 [100, 101].

c. Captadores de SO₂ y Cl⁻

La medida de SO₂ se ha realizado mediante captadores pasivos o difusivos (ver Figura 23). Se basan en la difusión molecular de los gases. En nuestro caso, las moléculas de SO₂ difunden dentro del captador donde son cuantitativamente recogidos sobre un filtro de celulosa impregnado con NaOH. El SO₂ es oxidado a sulfato sobre el filtro y la cantidad de sulfato es analizada mediante cromatografía iónica con supresión de iones [105].

Los captadores son cilíndricos, pesan alrededor de 2 g y se almacenan en un contenedor de plástico. Este contenedor de plástico se almacena a su vez en una bolsa de plástico sellada. El muestreo comienza una vez que el contenedor se abre. Estos captadores están diseñados para

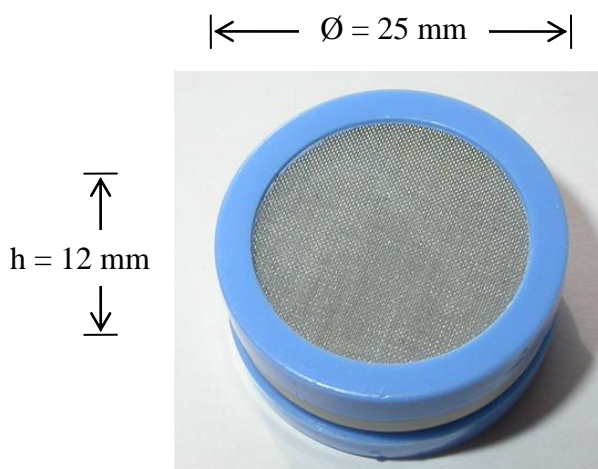


Figura 23: Captador pasivo de SO₂

evitar los efectos del viento y la humedad, así como interferencias y pérdidas durante el almacenamiento, y han sido desarrollados por IVL Swedish Environmental Research Institute [106]. Se ha cubierto un año de exposición sustituyendo los captadores cada dos meses de exposición.

El método de captación de cloruros utilizado ha sido el de la candela húmeda (Figura 24), de acuerdo a la norma ISO 9225 [107], que consiste en exponer a la atmósfera durante un mes una tela humedecida que se encuentra protegida de la lluvia. Con este método se determina la velocidad de depósito de iones cloruro utilizando una superficie cilíndrica, enrollando una tira de gasa de dimensiones 5 x 98 cm² alrededor de un tubo de vidrio de 2,7 cm de diámetro y 14,9 cm de longitud. Por tanto, la superficie expuesta a la atmósfera es de 126,4 cm². Antes de iniciar el ensayo, la gasa se hierve dos veces en agua destilada para eliminar posibles restos de cloruro y se

enrolla húmeda alrededor del tubo cilíndrico, el cual está inserto en un tapón de goma especial que presenta dos rebajes a través de los cuales pasan los extremos libres de la gasa. Estos se sumergen en una botella de polietileno de 500 mL de volumen que contiene una solución de agua destilada, glicerina al 20 % y unas gotas de ácido octanoico que actúa como fungicida.

Durante un año se ha expuesto y retirado cada mes una candela húmeda, de tal forma que se han realizado 12 mediciones de cloruro por medio de un electrodo selectivo de este ion, calculando la velocidad de depósito en $\text{mg Cl}^-/\text{m}^2 \text{ d}$.



Figura 24: Candela húmeda para la determinación de la salinidad atmosférica

d. Sensor de humedad relativa y temperatura

Se ha utilizado un sensor de humedad relativa y temperatura de la marca SEFRAM, modelo TR1500, con autonomía de 301 días y capaz de acumular un total de 7224 medidas de cada una de las variables. Los datos de temperatura y humedad relativa del aire se registraron cada hora, y la información se extrajo mediante un ordenador portátil. El tiempo de humectación (TDH) se determinó mediante el cálculo del número de horas en que la HR fue mayor del 80 % y simultáneamente, la T mayor de 0 °C.

3.7 Ensayos cíclicos acelerados de corrosión en laboratorio

3.7.1 Ensayo Cebelcor

A finales de los años 60, con el desarrollo de los aceros patinables para su aplicación en arquitectura, surgió la necesidad de disponer de ensayos acelerados de laboratorio con los que evaluar las prestaciones de este tipo de nuevos aceros y compararlas con las del acero al carbono convencional. Como ya se ha comentado, en general, y especialmente en el caso de los aceros patinables, de todos los factores medioambientales, la existencia de ciclos repetitivos de humectación y secado es absolutamente imprescindible para la formación de capas protectoras de herrumbre. Sin embargo, los ensayos acelerados de laboratorio convencionales (condensación permanente de humedad, niebla salina, etc.) no reflejan de manera fiel el proceso de corrosión que tiene lugar de manera natural en la atmósfera, basado en ciclos de humectación/secado. Por ello, en 1966 el centro Belga de la corrosión (CEBELCOR) desarrolló el ensayo Cebelcor, una técnica ya clásica, donde las muestras son sometidas a condiciones alternantes de inmersión y secado, de acuerdo a un ciclo estándar de 54 minutos, consistentes en 12 minutos de inmersión y 42 minutos de secado [108].

Basándose en el ensayo Cebelcor, el grupo CAPA ha diseñado un prototipo automático y programable (Figuras 25 y 26).

Como se puede observar, el dispositivo consiste, fundamentalmente, en un eje de acero inoxidable donde se sitúan las probetas de ensayo, unido a un motor que lo hace girar una vez que se ha consumido el tiempo programado. El equipo posee dos temporizadores digitales que se activan mediante finales de carrera, quedando las probetas alternamente expuestas a la solución (inmersión), contenida en cubetas de metacrilato, o a una batería de lámparas infrarrojas de 100 W que suministran una temperatura de 60 ° C sobre la superficie de las probetas, acelerando su secado (emersión). Además, se ha dispuesto en cada una de las cubetas de ensayo de una bomba de agua con un caudal de 300 L/h y un “baffle”, o pequeña plancha de PVC, contra la que choca el agua procedente de la bomba para asegurar que el electrolito se encuentre completamente aireado. Por último, como se comentó en el apartado 3.5.3, el equipo permite seguir la evolución del potencial de corrosión en circuito abierto durante el transcurso del ensayo

(ver Figura 14). La fabricación del prototipo ha sido realizada por la empresa LAGOPLAST y en su página web es posible consultar un video informativo del funcionamiento del equipo [109].

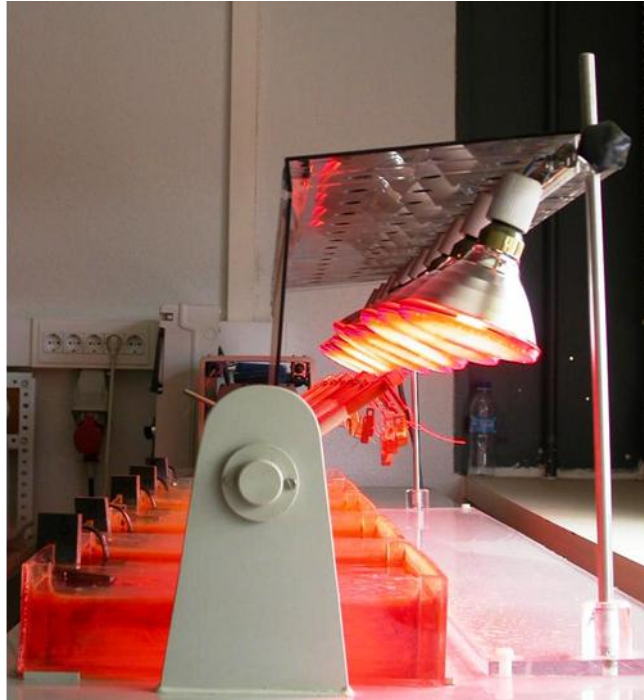


Figura 26: Equipo CEBELCOR durante la etapa de secado



Figura 26: Equipo CEBELCOR durante la etapa de humectación

Se han ensayado simultáneamente cinco soluciones, cada una de ellas tratando de representar el agua de lluvia en diferentes tipos de atmósferas: agua destilada para simular el agua de lluvia en una atmósfera rural, bisulfito sódico a dos concentraciones para simular atmósferas urbanas e industriales, y NaCl a dos concentraciones, para simular dos atmósferas marinas de diferente agresividad, una de ellas débilmente marina (marina suave) y otra de carácter moderadamente severo, a la que hemos denominado marina severa. Las concentraciones de las diferentes soluciones empleadas se indican en la Tabla 15.

Tabla 15: Atmósferas simuladas en el ensayo Cebelcor características de las soluciones empleadas

| Atmósfera | Solución | Concentración |
|----------------------|----------------------------|------------------------|
| Rural | H ₂ O destilada | - |
| Urbana | NaHSO ₃ | 5 x 10 ⁻⁵ M |
| Industrial | NaHSO ₃ | 10 ⁻⁴ M |
| Marina suave | NaCl | 60 ppm |
| Marina severa | NaCl | 6000 ppm |

Hemos aplicado el ciclo estándar CEBELCOR, consistente en 54 minutos de duración total, con 12 de minutos de inmersión y 42 minutos de secado. Se han ensayado tanto los aceros patinables habitualmente considerados 1, 4, 5, 6, 7, 11 y 14, así como acero al carbono (Tabla 16), durante 830 ciclos en cada una de las cinco disoluciones mostradas en la Tabla 15.

Tabla 16: Aceros patinables ensayados en el ensayo Cebelcor

| Acero | % C | % Si | % Mn | % P | % S | % Al | % Cu | % Ni | % Cr |
|-------------------|------------|-------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| al carbono | 0,05 | <0,05 | 0,17 | <0,010 | <0,010 | 0,070 | 0,02 | 0,02 | 0,01 |
| 1 | 0,18 | 0,29 | 0,69 | 0,016 | 0,013 | 0,017 | 0,29 | 0,12 | 0,08 |
| 4 | 0,17 | 0,25 | 0,66 | 0,012 | 0,011 | 0,017 | 0,27 | 0,92 | 0,07 |
| 5 | 0,17 | 0,24 | 0,68 | 0,011 | 0,014 | 0,012 | 0,27 | 1,69 | 0,07 |
| 6 | 0,175 | 0,26 | 0,70 | 0,010 | 0,016 | <0,010 | 0,28 | 2,83 | 0,08 |
| 7 | 0,156 | 0,26 | 0,65 | 0,013 | 0,011 | 0,013 | 0,26 | 0,12 | 0,50 |
| 11 | 0,172 | 0,26 | 0,69 | 0,019 | 0,016 | <0,010 | 0,54 | 0,11 | 0,54 |
| 14 | 0,158 | 0,24 | 0,68 | 0,011 | 0,014 | 0,010 | 0,50 | 2,38 | 0,46 |

3.7.2 Ensayo SAE J2334 [110]

Se trata de un ensayo cíclico de corrosión acelerada, normalizado por SAE (Society of Automotive Engineers), donde el material a ser ensayado es sometido de forma cíclica a una etapa de humectación, seguida de una etapa de contaminación y una etapa de secado. La Figura 27 muestra la duración, % HR y T de cada una de las etapas, así como el electrolito contaminante aplicado.

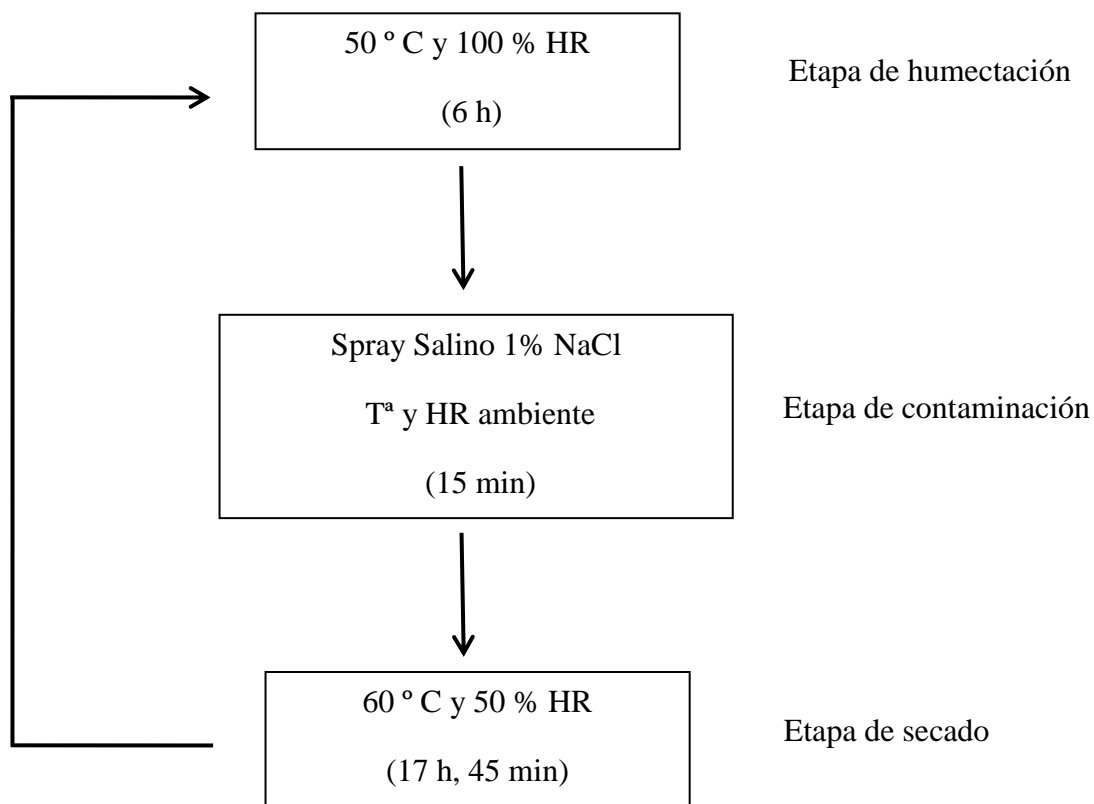


Figura 27: Esquema del ensayo cíclico SAE J2334

La duración total del ciclo es de 24 h y el modo de aplicación de NaCl ha sido mediante pulverización discontinua, es decir, pulverizando NaCl (1%) a una tasa de 3 s/min en cada etapa de contaminación de 15 min de duración. Se han ensayado todas las aleaciones fabricadas (Tabla 10), utilizando 1 % de NaCl como agente contaminante, durante un total de 30 ciclos en un equipo de corrosión cíclica, Auto Technology CCT (Figura 28).



Figura 28: Cámara de corrosión cíclica, Auto Technology CCT

3.8 Ensayos Electroquímicos

3.8.1 Curvas de polarización mediante disco de electrodo rotatorio

Se realizaron curvas de polarización dinámicas a los aceros desnudos (no expuestos) seleccionados (Tabla 16), en dos medios electrolíticos diferentes: NaCl y Na₂SO₄, ambos en una concentración de 0,01 M. La polarización comenzó en la rama catódica, - 100 mV respecto al potencial de corrosión en circuito abierto (PCA) y finalizó en la rama anódica hasta un potencial de 300 mV respecto al PCA. El valor del PCA se obtuvo transcurridos 40 minutos de estabilización y se utilizó una velocidad de barrido del potencial de 0,1 mV/s. El electrodo de disco rotatorio tenía un diámetro de 6 mm y se hizo girar a una velocidad de 225 rpm.

Aplicando el método de intersección a las curvas experimentales de polarización se obtuvo la densidad de corrosión, i_{corr} , de la aleación en cuestión. Además, estos valores fueron utilizados

para el cálculo de la resistencia de polarización, R_p , por medio de la ecuación clásica de Stern y Geary [111]:

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p} \frac{(b_a b_c)}{2,3 (b_a + b_c)} \quad (33)$$

donde b_a y b_c son las correspondientes pendientes de Tafel de la rama anódica y catódica respectivamente.

3.8.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE)

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) es una técnica no destructiva que permite caracterizar el comportamiento electroquímico de una interfase electrodo/electrolito. Para ello, una señal de corriente alterna (CA) desplaza al electrodo de trabajo (metal en proceso de corrosión) del estado estacionario en el que inicialmente se encuentra, determinándose posteriormente la respuesta correspondiente del sistema.

El procedimiento experimental más comúnmente usado consiste en aplicar una pequeña señal de potencial (E_{CA}) al electrodo de trabajo y medir su respuesta en corriente (I_{CA}) a diferentes frecuencias. De tal forma, que la impedancia Z es la relación existente entre el potencial aplicado y la respuesta en intensidad (E_{CA}/I_{CA}), y cuyo significado físico es la resistencia al flujo de corriente alterna que ofrece la interfase electrodo/electrolito bajo estudio [112-114]. Por último, el equipo electrónico utilizado procesa las mediciones de potencial, tiempo y corriente, dando como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. Esta relación de valores de impedancia y frecuencia se denomina “espectro de impedancia”.

Se realizaron curvas de impedancia electroquímica a los aceros seleccionados, expuestos durante un año en las diferentes estaciones de corrosión atmosférica consideradas en la presente tesis (Tabla 11). Las curvas de impedancia electroquímica han permitido obtener información acerca de la resistencia iónica que ofrece la herrumbre, R_h , asociada al movimiento de iones a su través y al acceso de oxígeno a las zonas catódicas. Desde el punto de vista electroquímico, la herrumbre ofrece únicamente un efecto barrera, más o menos pronunciado en función de la porosidad existente en el recubrimiento que forman los productos de corrosión sobre la

superficie metálica. Diferentes autores han relacionado el proceso electródico que ocurre a altas frecuencias ($f > 1$ Hz) con la resistencia que ofrece la herrumbre al proceso corrosivo del metal subyacente, es decir, R_h [115]. Por otro lado, estos mismos autores atribuyen el proceso electródico que sucede a menores frecuencias al proceso faradaico o corrosivo que ocurre sobre el metal a través de los poros de la herrumbre. Por tanto, hemos tomado como criterio calcular R_h a través del semicírculo existente a altas frecuencias en el diagrama de impedancia de Nyquist, concretamente mediante el punto de corte del semicírculo con el eje real de impedancias.

Todas las medidas de impedancia electroquímica fueron realizadas en un potencióstato/galvanostato μ AUTOLAB, tipo III, controlado por el software NOVA 1.6 a potencial de circuito abierto (PCA), en modo potencióstático, con un barrido de frecuencias de 400 kHz a 5 mHz, generando una perturbación de ± 10 mV de amplitud y utilizándose como electrolito una solución de sulfato sódico 0,01 M. El valor del potencial de circuito abierto se obtuvo transcurrida una hora de exposición en el medio electrolítico.

La celda electroquímica empleada (Figura 29) consta únicamente de dos electrodos idénticos, constituidos por el mismo material a ensayar [116]. Uno de ellos actúa como electrodo de trabajo mientras que el otro ejerce la función de contraelectrodo al que se cortocircuita el electrodo de referencia. Por último la distancia entre los electrodos fue la más próxima posible, es decir, 10 mm.

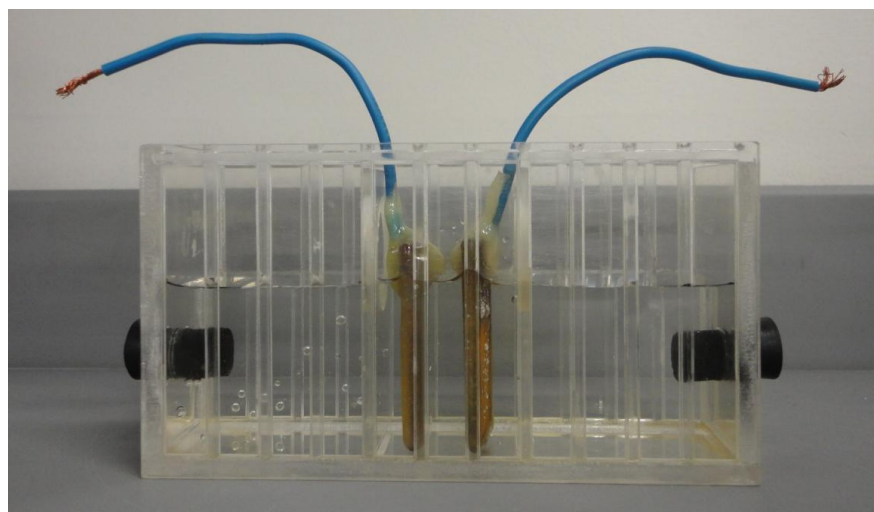


Figura 29: Celda de dos electrodos empleada

3.9 Ensayos mecánicos

Se han realizado ensayos de tracción por triplicado a los aceros patinables seleccionados. Para ello se ha utilizado un equipo de la marca MicroTest, modelo EM2/100/FR, con una capacidad de 100 kN, aplicándose una velocidad de desplazamiento del travesaño de 0,9 mm/min hasta alcanzar el límite elástico, y posteriormente aumentada hasta 2 mm/min. Por otro lado, tres son las propiedades mecánicas que han sido medidas: a) límite elástico, b) tensión máxima y c) alargamiento o ductilidad. El límite elástico fue obtenido a partir del diagrama tensión-deformación, adoptando el criterio convencional de la tensión a partir de la cual el material experimenta una deformación plástica del 0,2 %. La ductilidad o alargamiento fue medida por medio de la longitud calibrada, $L=25$ mm, y a través de un extensómetro cuya longitud base era de 10 mm.

3.10 Técnicas de caracterización de los productos de corrosión utilizadas durante el estudio

3.10.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La técnica DRX proporciona información acerca del ordenamiento de átomos en redes cristalinas. Por tanto, es una herramienta de gran utilidad para identificar óxidos de hierro con un tamaño de partícula superior a 15 nm que presentan estructuras cristalinas. Cuando el tamaño de partícula de los óxidos de hierro es inferior a 15 nm, conocidos como nanofásicos, los picos de difracción se ensanchan quedando enmascarados en la línea base del espectro, haciéndose muy difícil la identificación de los mismos.

Sin embargo, la identificación de productos de corrosión cristalinos con tamaño de partícula superior a 15 nm mediante DRX es relativamente sencilla y no necesariamente requiere un análisis completo de los patrones de difracción o el cálculo de los parámetros de red. Generalmente, una comparación de los difractogramas de DRX de los productos de corrosión con aquellos de los óxidos patrones, es suficiente para identificar fases de óxidos dentro de la herrumbre.

Goetita, akaganeita, lepidocrocita, maghemita y magnetita, son los óxidos de hierro que habitualmente forman parte de los productos de corrosión atmosférica del acero. La Tabla 17 presenta una lista con los parámetros de DRX de los picos más intensos que se utilizan para la identificación de óxidos de hierro que forman parte de la herrumbre. Estos datos corresponden a la radiación $K\alpha$ del cobalto, no obstante utilizando la ley de Bragg es posible convertirlos a la $K\alpha$ de diferentes átomos.

Tabla 17: Parámetros de DRX de los picos más intensos que se utilizan para la identificación de óxidos en una herrumbre

| Óxido | Formula | 2Theta (°) | d (Å) | I/I ₀ | Índice Miller |
|---------------|--|------------|--------|------------------|---------------|
| Goetita | α -FeOOH | 24,695 | 4,1695 | 100 | (110) |
| Akaganeita | β -FeOOH | 13,760 | 7,4540 | 40 | (110) |
| | | 65,952 | 1,6434 | 35 | (521) |
| Lepidocrocita | γ -FeOOH | 16,443 | 6,1688 | 100 | (020) |
| Maghemita | γ -Fe ₂ O ₃ | 35,265 | 2,9530 | 35 | (220) |
| Magnetita | Fe ₃ O ₄ | 35,093 | 2,9670 | 30 | (220) |

La goetita tiene una estructura cristalina ortorrómbica con 4 fórmulas por celda unidad. El pico más intenso usado para la identificación de la misma es el plano (110), como se muestra en la Figura 30. Se trata de un pico de difracción prominente cuyo ángulo de difracción 2θ es $24,695^\circ$ para la radiación $K\alpha$ del cobalto.

La akaganeita tiene una estructura tetragonal con 8 fórmulas por celda unidad. En una mezcla de óxidos, la presencia de los picos de difracción (110) y (521) hace inequívoca su identificación. Los ángulos de difracción 2θ correspondientes son $13,760^\circ$ y $65,952^\circ$ para la radiación $K\alpha$ del cobalto.

La lepidocrocita tiene una estructura cristalina ortorrómbica con cuatro fórmulas por celda unidad. El pico más intenso usado para la identificación de la misma es el plano (020) como se muestra en la Figura 30. Se trata de un pico de difracción prominente cuyo ángulo de difracción 2θ es $16,443$ para la radiación $K\alpha$ del cobalto.

La maghemita y magnetita tienen tanto estructuras cristalinas como parámetros de red prácticamente idénticos, y por tanto, es muy difícil identificar aisladamente maghemita o magnetita usando solamente DRX. Esta limitación es posible solventarla usando espectroscopía Mössbauer y espectroscopía Raman ya que sus parámetros hiperfinos y frecuencia Raman difieren entre sí.

La maghemita tiene una estructura no estequiométrica de espinela con vacantes tetraédricas y octaédricas. Dependiendo de si las vacantes se ordenan en lugares tetraédricos o bien octaédricos la estructura cristalina cambia de tetraédrica a cúbica y viceversa. Por el contrario la magnetita presenta estructura cúbica.

Aunque no sea posible por DRX la identificación separada de maghemita y magnetita, es relativamente fácil la identificación conjunta, maghemita/magnetita, mediante el pico de difracción (220) cuyo ángulo de difracción 2θ aparece entre $35,093^\circ$ y $35,265^\circ$.

La Figura 30 muestra los difractogramas de los óxidos de hierro sintéticos que habitualmente son encontrados en los productos de corrosión atmosférica del acero.

Las medidas de difracción de rayos X fueron realizadas usando un difractómetro de rayos X de la marca BRUKER AXS (modelo D8 Advance), equipado con un tubo de rayos X de cobalto y un monocromador del haz difractado. El voltaje aplicado fue de 40 kV, así como una intensidad del filamento de 30 mA. El barrido angular realizado fue de 10 a 80° , con una anchura de paso de $0,03^\circ$ y un tiempo de adquisición por paso de 3s.

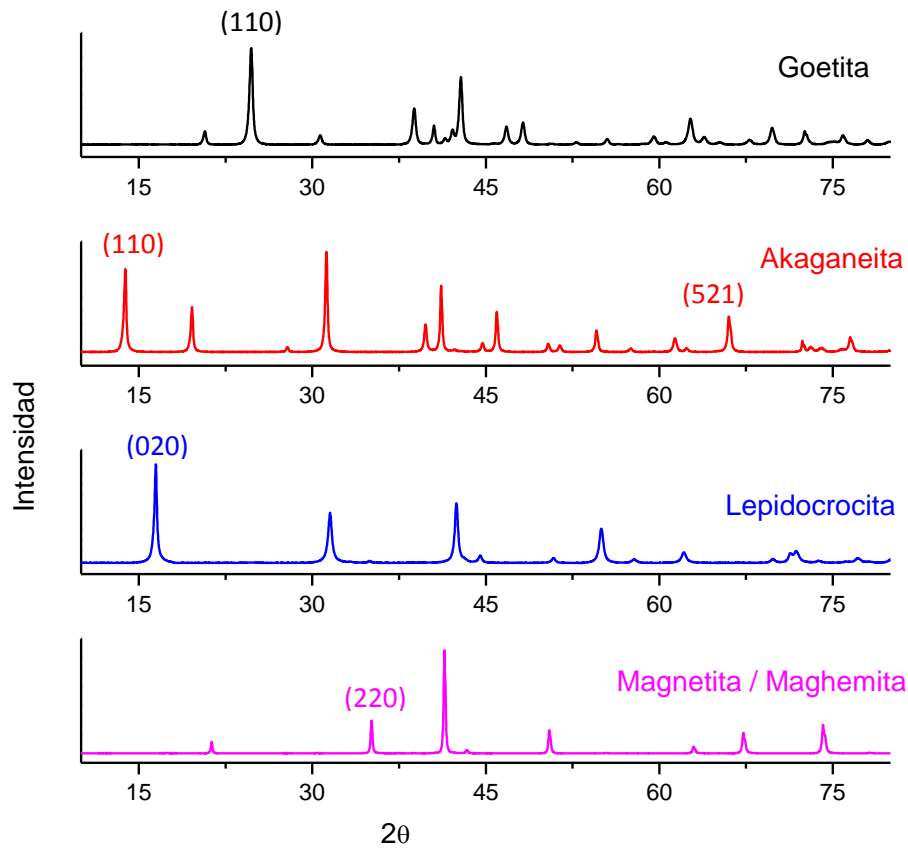


Figura 30: Patrones de DRX de óxidos de hierro sintéticos comúnmente encontrados en los productos de corrosión

3.10.2 Espectroscopía Mössbauer (EM)

El efecto Mössbauer es la absorción o emisión resonante de núcleos idénticos en fase sólida sin pérdida de energía por retroceso.

El proceso es relativamente simple. Un núcleo que se encuentra en estado excitado de energía E_e regresa al estado fundamental de energía E_f mediante la emisión de un fotón o radiación γ , que a su vez puede ser nuevamente absorbido por otro núcleo idéntico en estado fundamental. Para que esto ocurra, la energía del fotón γ emitido debe ser exactamente igual a la energía de la transición ($E_e - E_f$) del núcleo absorbente. Este fenómeno se denomina absorción resonante. Sin embargo, pueden producirse pérdidas de energía por retroceso durante la emisión del fotón.

Para comprender el significado de la emisión del rayo γ sin pérdida de energía por retroceso, vamos a considerar un núcleo excitado en estado de reposo que forma parte de un átomo dentro de un sólido. De acuerdo al principio de la conservación del momento lineal, el núcleo en estado excitado debe retroceder al emitir el fotón γ , desplazándose en dirección contraria a la radiación. Aplicando este principio, obtenemos la velocidad de retroceso del núcleo (V_R) y por tanto, la energía de retroceso (E_R):

$$V_R = E_\gamma/Mc \quad (34)$$

$$E_R = E_\gamma^2/2Mc^2 \quad (35)$$

donde E_γ es la energía del fotón gamma emitido, c es la velocidad de la luz y M es la masa del sólido. Puesto que el núcleo no se encuentra aislado, sino que está ligado rígidamente a una red cristalina, es el cristal completo el que retrocede y como la masa del cristal es prácticamente infinita con respecto a la del núcleo aislado, la pérdida de energía por retroceso se minimiza [117-119].

Por otro lado, es preciso que la energía de la transición sea lo suficientemente baja para que no se alcance el umbral de excitación fonónica de la red cristalina, y así el fotón γ no pierda energía. Esto limita la energía de las transiciones γ aptas para el efecto Mössbauer a $E_\gamma < 130$ keV. Desde un punto de vista cuántico, incluso si la energía es inferior a la necesaria para alcanzar dicho umbral de excitación fonónica, existe cierta probabilidad (no nula) de excitación de la vibración de la red cristalina. La probabilidad de que se produzcan emisiones o absorciones resonantes sin excitar simultáneamente el sólido a otro estado cuántico vibracional diferente se denomina factor f . Si se describe el sólido mediante la aproximación de Debye, el factor f se expresa del siguiente modo:

$$f = \exp(-6E_R T/k\theta_D^2) \quad (36)$$

Donde θ_D es la temperatura de Debye del sólido y k la constante de Boltzmann.

Aun así, estas condiciones no son suficientes para observar el efecto Mössbauer. Para establecer la resonancia, la diferencia entre las energías del estado excitado y fundamental involucrados en

el fenómeno de absorción resonante nuclear, debe ser la misma en el emisor y en el absorbente. Si los entornos químicos de los núcleos emisor y absorbente son distintos, los niveles energéticos nucleares se verán afectados por las interacciones eléctricas y magnéticas del entorno (interacciones hiperfinas), pudiendo quedar destruida la posible resonancia. La perturbación generada por las interacciones hiperfinas es del orden de 10^{-8} eV, y aunque, en principio, esta perturbación puede parecer muy pequeña, podría ser lo suficientemente grande para destruir la resonancia, cuya anchura de línea natural para las transiciones γ es del orden de 10^{-8} eV. El restablecimiento de la absorción resonante, destruida por la acción de las interacciones hiperfinas, se logra aplicando una velocidad Doppler adecuada, bien al emisor o al absorbente, de forma que se compensen las pérdidas o ganancias en sus niveles energéticos.

Afortunadamente para los estudios de corrosión del Fe, un isótopo de este elemento, el ^{57}Fe , cuya abundancia isotópica natural es 2,14 %, es el más favorable para realizar EM. En EM con ^{57}Fe se emplea una fuente de ^{57}Co , la cual decae por captura electrónica (con una vida media de 270 días) al primer estado excitado del ^{57}Fe [120], cuyo tiempo de vida media es aproximadamente 10^{-7} s. Al pasar al estado fundamental, el ^{57}Fe emite, entre otros, un rayo gamma de 14,4 keV que es idóneo para EM, ya que posee un factor f a temperatura ambiente razonablemente alto ($\sim 0,7$) y una vida media del estado excitado que conduce a un ancho de línea de $5,9 \cdot 10^{-9}$ eV, lo suficientemente estrecha como para permitir la resolución de las interacciones hiperfinas [118]. Concretamente, existen tres interacciones nucleares hiperfinas que permiten realizar la caracterización inequívoca de los productos de corrosión del hierro presentes en la herrumbre.

a. Desplazamiento isomérico (δ o IS)

El desplazamiento isomérico de las líneas de absorción en el espectro Mössbauer es el resultado de la interacción electrostática de Coulomb entre la carga nuclear distribuida sobre un volumen finito y la densidad de carga electrónica del átomo que es capaz de penetrar en el núcleo. La densidad de carga electrónica en el volumen del núcleo es aproximadamente constante e igual a $-e |\Psi(0)|^2$. Para que se produzca tal interacción electrostática, es necesario que exista un solapamiento entre las funciones de onda electrónica y nuclear. Normalmente, sólo los electrones s tienen una probabilidad finita de penetrar o ser encontrados dentro del volumen del núcleo. Esta interacción aumenta ligeramente los niveles de energía nuclear, lo que genera un

desplazamiento de los niveles energéticos excitado (δE_e) y fundamental (δE_f), tanto en el núcleo emisor como en el núcleo absorbente, que hace que sus energías de transición ($E_e - E_f$) sean ligeramente diferentes. La diferencia entre estas energías de transición en unidades de velocidad se llama desplazamiento isomérico (δ) [119].

Para el ^{57}Fe , la variación en la energía de transición para el núcleo emisor, $\Delta E_{\text{emisor}} = (\delta E_e - \delta E_f)_{\text{emisor}}$, modifica la energía del fotón gamma emitido ($E_\gamma = 14,4 \text{ keV}$) en ΔE_{emisor} . Ésta no tiene por qué coincidir con la variación en la energía de transición para el núcleo absorbente, $\Delta E_{\text{absorbente}} = (\delta E_e - \delta E_f)_{\text{absorbente}}$. Por tanto, la diferencia en los desplazamientos de energía, ΔE_{emisor} y $\Delta E_{\text{absorbente}}$, entre el núcleo emisor y el núcleo absorbente, genera un desplazamiento del pico de absorción con respecto a la energía resonante sin perturbar E_γ , en una cantidad $\delta = (\delta E_{\text{emisor}} - \delta E_{\text{absorbente}})$, conocido como desplazamiento isomérico. Para conseguir la absorción resonante, se aplica una velocidad Doppler para compensar la diferencia entre las energías de transición nuclear del emisor y el absorbente.

b. Interacción cuadrupolar eléctrica (QS o Δ)

La distribución de carga de un núcleo puede desviarse de la simetría esférica. Cuando el núcleo presenta una distribución de carga no esférica, se dice que posee un momento cuadrupolar eléctrico Q . Núcleos con espín $I \leq 1/2$ son esféricamente simétricos y poseen un momento cuadrupolar nulo ($Q = 0$). Además, el momento cuadrupolar eléctrico de un núcleo en estado excitado (Q_e) es distinto del de su estado fundamental (Q_f), puesto que la simetría de carga en ambos estados es diferente.

En la mayoría de los materiales, la distribución de carga eléctrica que rodea al núcleo es asimétrica y ello conduce a la presencia de un gradiente de campo eléctrico (GCE) en el núcleo. La interacción entre el momento cuadrupolar nuclear con el gradiente de campo eléctrico que rodea al núcleo es lo que se conoce como interacción cuadrupolar eléctrica. Esta interacción rompe parcialmente la degeneración $2I + 1$ de los niveles nucleares de espín $I > 1/2$. En el ^{57}Fe , el estado excitado con espín $I = 3/2$ se desdobra en dos subniveles con $m_I = \pm 3/2$ y $m_I = \pm 1/2$. En este caso, si el absorbente fuera una muestra policristalina con orientación al azar, el espectro Mössbauer constaría de dos líneas, denominadas doblete cuadrupolar, de igual intensidad. La

distancia (velocidad) entre las dos líneas del doblete se denomina desdoblamiento cuadrupolar y proporciona información acerca del estado de oxidación, el número de coordinación y la distorsión de la red cristalina [120].

c. Interacción dipolar magnética

Un núcleo atómico en el estado energético E con número cuántico de espín $I > 0$ posee un momento dipolar magnético no nulo, $\vec{\mu} = g\mu_n\vec{I}$, que puede interactuar con un campo magnético (\vec{B}) en el núcleo. Esta interacción se denomina interacción dipolar magnética o efecto Zeeman del núcleo, desdoblado los niveles energéticos nucleares en $2I+1$ componentes caracterizados por el número cuántico magnético nuclear m_I [119]. En el ^{57}Fe , el estado fundamental con $I_f = 1/2$ se desdobra en dos subestados $m_I = +1/2$ y $-1/2$, mientras que el estado excitado con $I_e = 3/2$ se desdobra en cuatro subestados, $m_I = +3/2, -3/2, +1/2$ y $-1/2$. Hay ocho "posibles" transiciones nucleares desde los subniveles energéticos del estado fundamental hasta los subniveles del estado excitado, sin embargo, las transiciones entre estos subniveles están gobernadas por las reglas de selección $\Delta I = 1$ y $\Delta m_I = 0, \pm 1$, resultando en seis líneas de absorción.

Para una muestra policristalina orientada al azar, la relación de las intensidades relativas de las seis líneas (sextete) debido a la interacción dipolar magnética es 3:2:1:1:2:3.

Los datos obtenidos de la interacción magnética dipolar en un espectro Mössbauer pueden ser usados para investigar el ordenamiento magnético de la estructura electrónica del átomo, que está relacionado con el campo magnético hiperfino (B) en el núcleo ^{57}Fe . El campo magnético hiperfino B depende de la temperatura y por tanto, la separación de las líneas del sextete varía con la temperatura. No se observa campo magnético hiperfino, y por tanto sextete, a temperaturas superiores a T_c (Temperatura de Curie) para materiales ferromagnéticos o ferrimagnéticos, o a temperaturas superiores a T_N (Temperatura de Neel) para materiales antiferromagnéticos. La Tabla 18 muestra las temperaturas de Curie y Neel de los óxidos y oxihidróxidos mayoritarios en la atmósfera, así como los parámetros Mössbauer para cada uno de ellos [27, 121].

Por último, la Figura 31 esquematiza los diferentes parámetros hiperfinos desde el punto de vista de la absorción de la radiación gamma.

Tabla 18: Parámetros Mössbauer de los óxidos y oxihidróxidos mayoritarios en la atmósfera [27, 121]

| Óxido | T_N o T_c (K) | T (K) | δ (mm/s) | Δ (mm/s) | B (T) |
|---------------|----------------------|----------|--------------------|--------------------|----------|
| Goetita | 400 T_N | 295 | 0,37 | -0,26 | 38,0 |
| | | 4,2 | 0,48 | -0,25 | 50,6 |
| Akaganeita | 290 T_N | 295 | 0,38 | 0,55 | - |
| | | | 0,37 | 0,95 | - |
| | | 4,2 | 0,49 | -0,02 | 48,9 |
| | | | 0,49 | -0,24 | 47,8 |
| Lepidocrocita | 77 T_N | 295 | 0,37 | 0,53 | - |
| | | 4,2 | 0,47 | 0,02 | 45,8 |
| | | | 0,25 | 0,02 | 45,4 |
| Magnetita | 850 T_c | 295 | 0,26 | $\leq 0,02 $ | 49 |
| | | 4,2 | 0,67 | 0,00 | 46 |
| Maghemita | 820-986 T_c | 295 | 0,23 | $\leq 0,02 $ | 50 |
| | | | 0,35 | | 50 |
| | | 4,2 | 0,40 | $\leq 0,02 $ | 52 |
| | | | 0,48 | $\leq 0,02 $ | 53 |

Los espectros Mössbauer realizados en la presente investigación han sido efectuados en la modalidad de transmisión en el Instituto de Química-Física Rocasolano (CSIC). Para ello, se han obtenido espectros Mössbauer a 300 K y 15 K de las herrumbres formadas sobre los aceros 4 (1 % Ni), 5 (2 % Ni), 6 (3 % Ni), 11 (0,54 % Cu, 0,54 % Cr) y 14 (0,50 % Cu, 2,38 % Ni, 0,46 % Cr) tras un año de exposición a la atmósfera marina de mayor salinidad atmosférica (Cabo Vilano 75).

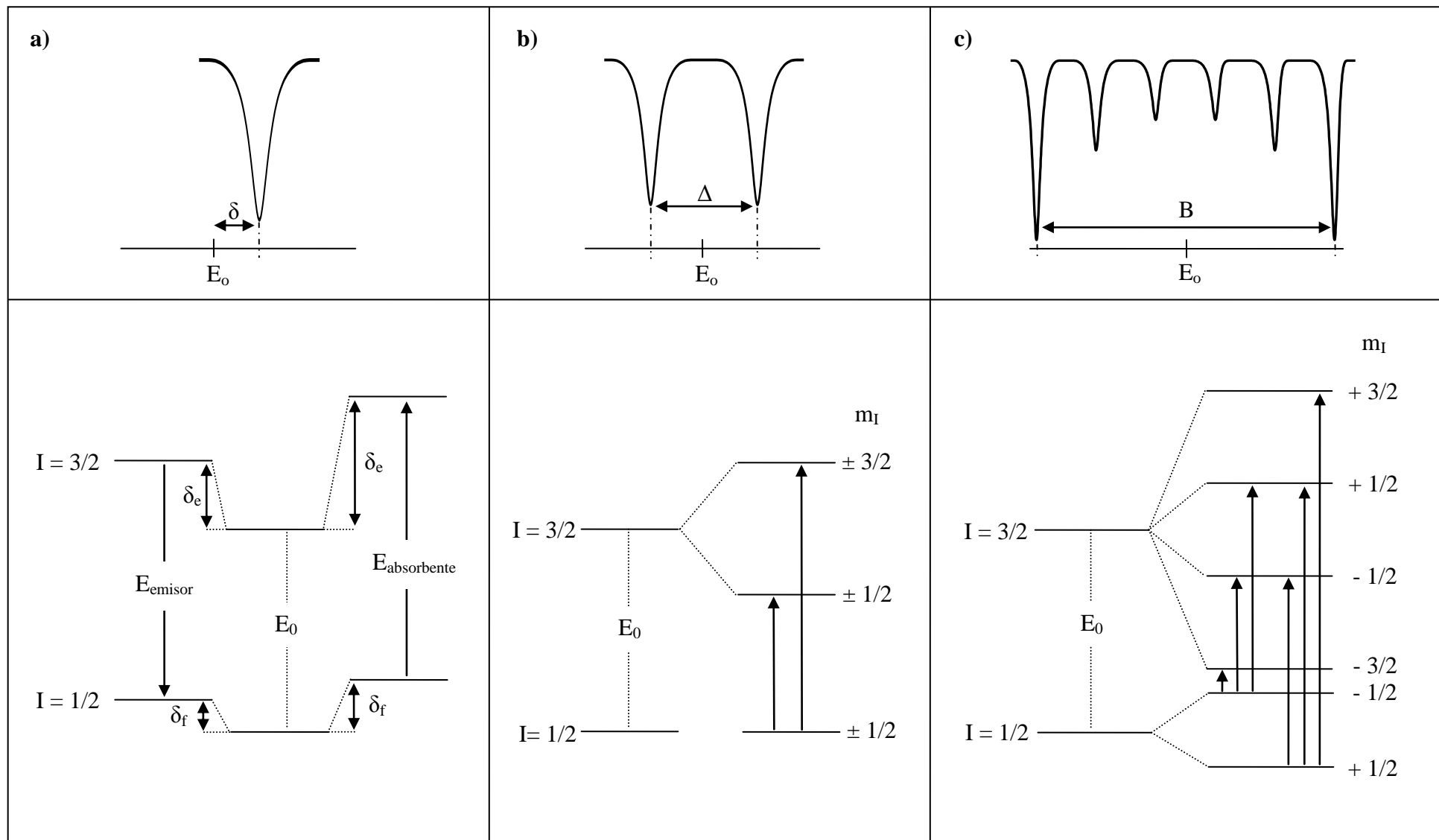


Figura 31: Interacciones hiperfinas. a) Desplazamiento Isomérico, b) Interacciones cuadrupolar y c) Interacción magnética hiperfina en el núcleo ^{57}Fe

3.10.3 Espectroscopía Raman (ER)

La espectroscopía Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de prácticamente cualquier material, lo que permite identificar tanto compuestos orgánicos como inorgánicos.

El análisis mediante ER se basa en hacer incidir radiación monocromática procedente de un láser sobre una muestra desconocida, detectándose posteriormente los fotones dispersados en la interacción. La mayor parte de los fotones interaccionan de forma elástica, es decir, sin experimentar cambio energético alguno. A esta interacción se la conoce como dispersión Rayleigh y no aporta información sobre la composición de la muestra a analizar. Sin embargo, una fracción muy pequeña de fotones, 10^{-5} - 10^{-6} , interacciona inelásticamente, con lo que experimenta una ganancia o pérdida de energía que es característica de la naturaleza química y estado físico de la muestra de interés. Por tanto, los fotones dispersados de forma inelástica constituyen la señal Raman, mostrando valores de energía cuantizados, $h(\nu_0 \pm \nu_r)$, siendo h la constante de Planck, ν_0 la frecuencia de los fotones incidentes y ν_r las diferentes frecuencias Raman de los fotones dispersados.

En resumen, el proceso físico puede ser interpretado del siguiente modo: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel superior de energía vibracional no permitido (virtual), el cual abandona rápidamente emitiendo un fotón para pasar a uno de los niveles de energía permitidos. La frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula. Por consiguiente, pueden ocurrir dos casos:

1. La energía del fotón dispersado es inferior a la del fotón incidente. En esta situación se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, con lo que aumenta la energía vibracional de los enlaces interatómicos en la muestra. El fotón es dispersado con frecuencias $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión denominada Raman Stokes.
2. La energía del fotón dispersado es superior a la del fotón incidente. Ocurre una transferencia de energía de la molécula al fotón, es decir, la molécula antes del choque se encuentra en un estado vibracional excitado y regresa al estado vibracional fundamental

después del choque. El fotón es dispersado con frecuencias $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión denominada Raman anti-Stokes.

El 99% de las moléculas a temperatura ambiente se encuentran en el estado vibracional de menor energía, por tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias energéticas que den lugar a la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la de la dispersión Raman anti-Stokes. Significa que la espectroscopía Raman a temperatura ambiente realiza medidas de las frecuencias Stokes, ya que su intensidad es unas 100 veces superior a la de las frecuencias Raman anti-Stokes.

Los diferentes materiales tendrán un conjunto de frecuencias Raman propias, a modo de huella dactilar, que los harán fácilmente identificables. Estas frecuencias serán función tanto de la fortaleza de los enlaces químicos existentes como de la masa atómica de los átomos enlazados. El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado al que se produce [122].

Se ha utilizado ER para realizar la caracterización de óxidos y oxihidróxidos de hierro presentes en la herrumbre de los aceros patinables seleccionados, formada durante un año de exposición en las diferentes atmósferas consideradas en la presente tesis (Tabla 11). Los ensayos fueron realizados en los laboratorios de la sede de investigación universitaria (SIU) de la Universidad de Antioquia, Medellín (Colombia).

El espectrómetro microRaman utilizado es de la marca Horiba Jovin Yvon, y está equipado con un láser He/Ne con una longitud de onda de 632,8 nm y una potencia de 25 mW. Sin embargo, la potencia del láser fue reducida mediante un filtro neutro D1 para evitar transformaciones de fase de los óxidos existentes en la herrumbre, que pueden suceder debido al calentamiento durante la medida.

La preparación de las muestras a ensayar requirió realizar cortes transversales de los aceros herrumbrados, embutición mediante resina epoxi de dos componentes y pulido a espejo con pasta de diamante de 1 μm . Se realizaron líneas de barrido desde la parte más interna de la herrumbre, en contacto con el acero, hasta la parte más externa de la misma en contacto con la resina.

Los espectros fueron grabados usando un microscopio óptico de 50 aumentos y un barrido en número de ondas de 100 a 1000 cm^{-1} . El análisis de los espectros obtenidos fue realizado por comparación con las bandas Raman de óxidos de hierro sintéticos publicadas en la literatura. La Tabla 19 muestra las bandas Raman de los espectros de los óxidos de hierro habitualmente encontrados en los productos de corrosión atmosférica del acero, resaltándose en negrita aquellas más intensas [123, 124].

Tabla 19: Bandas Raman características de óxidos y oxihidróxidos de hierro presentes en productos de corrosión atmosférica del acero [123, 124]

| Óxido | Formula | Número de ondas (cm^{-1}) |
|---------------|--------------------------------|--|
| Goetita | $\alpha\text{-FeOOH}$ | 205, 247, 300, 386 , 418, 481, 549, 685 |
| Akaganeita | $\beta\text{-FeOOH}$ | 314, 380 , 549, 722 |
| Lepidocrocita | $\gamma\text{-FeOOH}$ | 219, 252 , 311, 349, 379, 528, 648 |
| Maghemita | $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 381, 486, 670 , 718 |
| Magnetita | Fe_2O_3 | 532, 667 |

La Figura 32 presenta la forma de los espectros Raman de los óxidos de hierro sintéticos, Goetita, Akaganeita, Lepidocrocita, Maghemita y Magnetita, así como algunos picos que ayudan a su identificación.

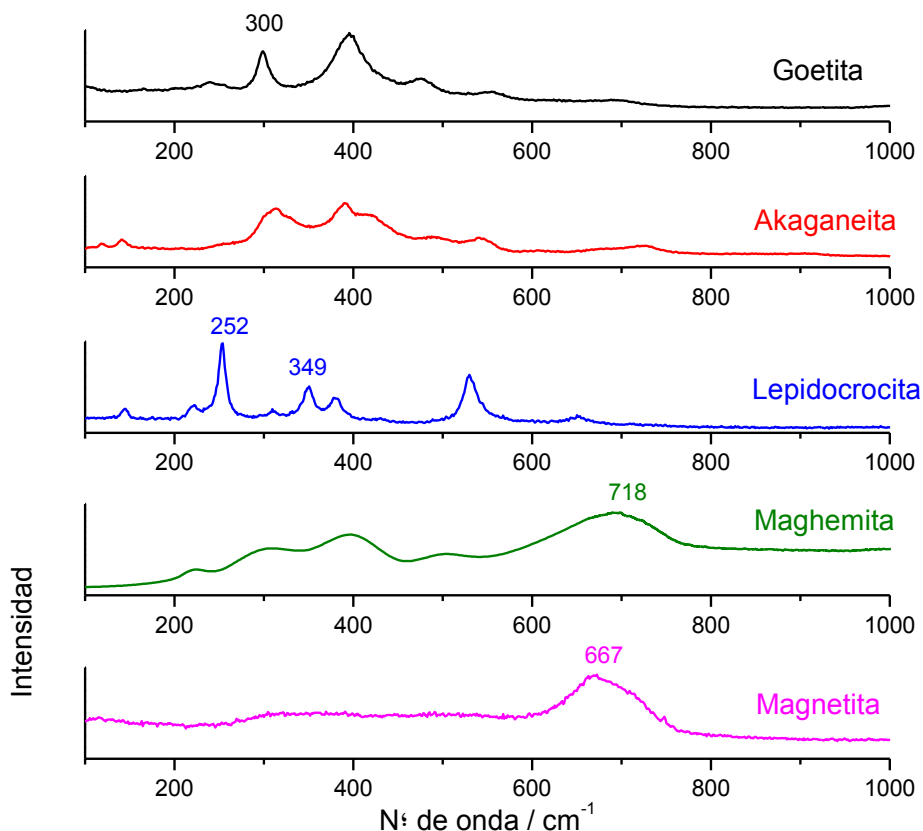


Figura 32: Patrones de ER de óxidos de hierro sintéticos comúnmente encontrados en los productos de corrosión

3.10.4 Microscopía óptica con luz polarizada

Se utilizó un microscopio óptico con luz polarizada de la marca Nikon, modelo EPIPHOT 300, para observar posibles estratificaciones de la capa de herrumbre formada sobre los aceros patinables seleccionados, expuestos durante un año en las diferentes atmósferas (Tabla 11). Para ello se tomaron las imágenes más representativas mediante una cámara Infinity 2 acoplada al microscopio.

3.10.5 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se seleccionaron muestras herrumbradas de los aceros patinables (Tabla 10), tras un año de exposición en las diferentes atmósferas (Tabla 11), para realizar la caracterización morfológica y composicional de las mismas mediante la técnica MEB. Se ha utilizado un microscopio

electrónico de barrido de alta resolución (3 nm en el modo de alto vacío), modelo JSM-6490LV, equipado con detectores de electrones secundarios y electrones retrodispersados, así como un sistema de microanálisis composicional por dispersión de energía Oxford Inca (EDX).

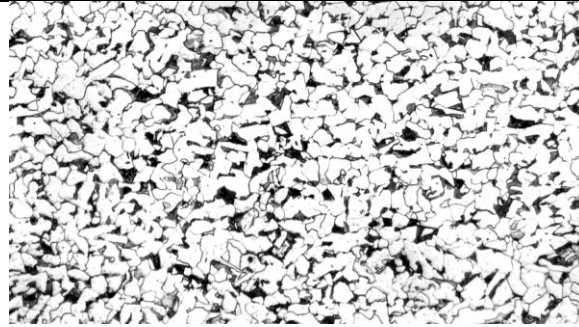
14. RESULTADOS

4.1 Caracterización de los aceros fabricados en el CENIM

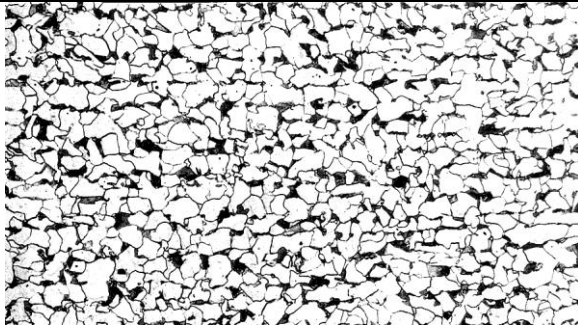
4.1.1 Microestructural

La Figura 33 muestra microfotografías representativas obtenidas a 200 aumentos de los diferentes aceros seleccionados (Tabla 10). Todos ellos poseen una microestructura tipo ferrita-perlita de grano equiaxial. Sin embargo, aquellos aceros con mayor contenido en elementos aleantes, aceros 6 y 14, muestran además la presencia de martensita y/o bainita. Esto es debido a que los elementos aleantes modifican los diagramas de transformación de fases del acero, transformaciones que se producen durante el normalizado, aumentando la templabilidad de los mismos, al disminuir la velocidad crítica de enfriamiento [125].

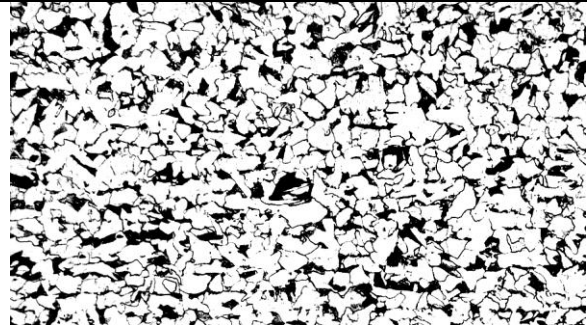
No se han observado diferencias microestructurales significativas entre las secciones longitudinales y transversales de los distintos aceros.



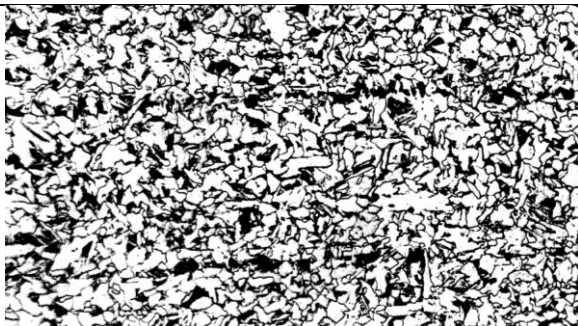
Acero 1 - 0,29 % Cu, 0,12 % Ni y 0,08 % Cr



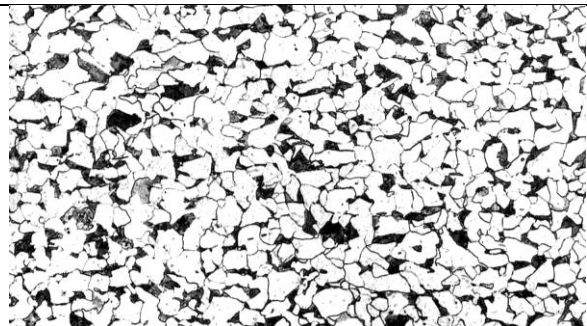
Acero 4 - 0,27 % Cu, 0,92 % Ni y 0,07 % Cr



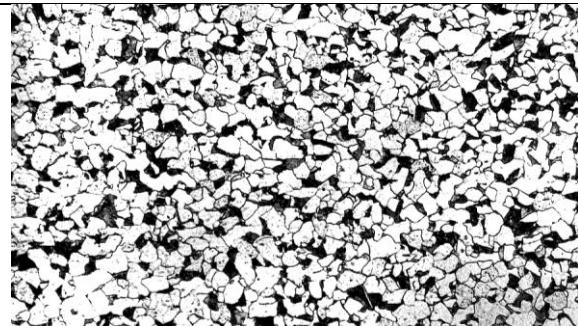
Acero 5 - 0,27 % Cu, 1,69 % Ni y 0,07 % Cr



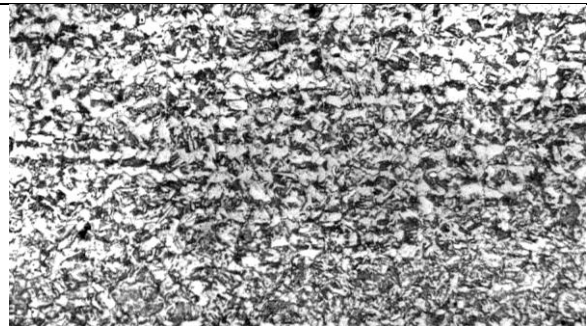
Acero 6 - 0,28 % Cu, 2,83 % Ni y 0,08 % Cr



Acero 7 - 0,26 % Cu, 0,12 % Ni y 0,50 % Cr



Acero 11 - 0,54 % Cu, 0,11 % Ni y 0,54 % Cr



Acero 14 - 0,50 % Cu, 2,38 % Ni y 0,46 % Cr

Figura 33: Microestructuras a 200 aumentos de los diferentes aceros patinables

4.1.2 Mecánica

Los aceros patinables son, principalmente, aceros estructurales que deben cumplir adecuadamente la función de sustentación mecánica, es decir, deben reunir un mínimo de propiedades mecánicas (límite elástico, resistencia a la tracción, tenacidad a la fractura, etc.), para posteriormente cumplir con alguna otra función como es la resistencia a la corrosión atmosférica. La fabricación de puentes es el mercado mayoritario de los aceros patinables sin pintar. De hecho, su uso en la construcción de puentes se ha triplicado en los últimos 10 años, llegando a superar actualmente el 15 % [126]. Ello ha sido debido al desarrollo de nuevos aceros patinables con mayores prestaciones, así como a la necesidad existente en reducir el ciclo de coste de vida de los materiales.

Aunque existe una gran variedad de aceros estructurales en el mercado, el acero ASTM A 36/A 36M [127] es el que presenta las más bajas propiedades mecánicas, con un límite elástico mínimo de 250 MPa. Sin embargo, dada su composición, no puede considerarse un acero pintable en sentido estricto, sino más bien un acero al cobre. La norma ASTM A 709/A 709 M [4] indica claramente qué aceros estructurales proporcionan un nivel de resistencia a la corrosión atmosférica, en la mayoría de los ambientes, sustancialmente mejor que los aceros al carbono con cobre. La Tabla 20 muestra la composición de los aceros estructurales ASTM A 36/A 36M y ASTM A 709/A 709M. En esta norma se lee textualmente: "cuando estos aceros son expuestos adecuadamente a la atmósfera, pueden ser usados desnudos (sin pintar) para muchas aplicaciones". De ellos, el grado 50W es el que muestra un menor límite elástico, 345 MPa, menor tensión máxima, 485 MPa, y una elongación del 23 %. Desde el punto de vista mecánico existen aceros estructurales resistentes a la corrosión atmosférica (patinales) con superiores prestaciones, sin embargo, un mayor límite elástico o tensión máxima suele venir acompañada de un descenso en la elongación, siendo de un 16 % para el grado de acero 100W.

La Tabla 21 muestra los resultados obtenidos en el ensayo de tracción de los aceros fabricados. A tenor de los resultados puede indicarse que todos los aceros fabricados cumplen la norma ASTM A 709/A 709 M grado 50W desde el punto de vista mecánico, sin embargo quedan fuera de esta norma a nivel composicional.

Tabla 20: Especificaciones ASTM de los aceros estructurales A-36 y A709/A 709M

| % | A 36/A 36M | A 709/A 709M | | |
|-----------|------------|----------------|-----------|-----------------|
| | | 50 W (grado A) | 70 W | 100 W (grado A) |
| <i>C</i> | ≤0,26 | ≤0,19 | ≤0,19 | 0,15-0,21 |
| <i>Si</i> | ≤0,40 | 0,30-0,65 | 0,20-0,65 | 0,40-0,80 |
| <i>Mn</i> | - | 0,80-1,25 | 0,80-1,35 | 0,80-1,10 |
| <i>P</i> | ≤0,04 | ≤0,04 | ≤0,035 | ≤0,035 |
| <i>S</i> | ≤0,05 | ≤0,05 | ≤0,04 | ≤0,035 |
| <i>Cr</i> | - | 0,40-0,65 | 0,40-0,70 | 0,50-0,80 |
| <i>Cu</i> | ≥0,20 | 0,25-0,40 | 0,20-0,40 | - |
| <i>Ni</i> | - | ≤0,40 | ≤0,50 | - |
| <i>V</i> | - | 0,02-0,10 | 0,02-0,10 | - |
| <i>Mo</i> | - | - | - | 0,18-0,28 |

- No existe especificación

Tabla 21: Propiedades mecánicas de diferentes aceros patinables.

| Acero | Principales elementos aleantes | | | Límite elástico MPa | Tensión máxima MPa | Alargamiento % |
|-----------|--------------------------------|------|------|------------------------|-----------------------|-------------------|
| | % Cu | % Ni | % Cr | | | |
| | <i>1</i> | 0,29 | 0,12 | | | |
| <i>4</i> | 0,27 | 0,92 | 0,07 | 382 | 520 | 32,5 |
| <i>5</i> | 0,27 | 1,69 | 0,07 | 380 | 521 | 28 |
| <i>6</i> | 0,28 | 2,83 | 0,08 | 423 | 596 | 26,5 |
| <i>7</i> | 0,26 | 0,12 | 0,50 | 363 | 517 | 32,5 |
| <i>11</i> | 0,54 | 0,11 | 0,54 | 437 | 564 | 32 |
| <i>14</i> | 0,50 | 2,38 | 0,46 | 453 | 686 | 18 |

4.1.3 Electroquímica

Una vez que los aceros patinables fabricados en el CENIM manifiestan propiedades mecánicas suficientes para formar parte de estructuras portantes, resulta interesante y necesario evaluar sus propiedades anticorrosivas mediante ensayos electroquímicos. La Tabla 22 muestra los resultados obtenidos en ensayos de polarización mediante electrodo de disco rotatorio. Dado que el medio natural de un acero patinable es la atmósfera, se han utilizado dos medios electrolíticos, 0,01 M NaCl y 0,01 M Na₂SO₄, simulando en cierto modo un ambiente marino e industrial respectivamente.

Tabla 22: Resistencias de polarización (Rp) obtenidas a partir de curvas de polarización

| Aceros | Principales elementos aleantes | | | Na ₂ SO ₄ (0,01 M) | | NaCl (0,01 M) | |
|--------|--------------------------------|------|------|---|--|------------------|--|
| | % Cu | % Ni | % Cr | Rp (kΩ) | E _{PCA} V vs. V _{EEH} | Rp (kΩ) | E _{PCA} V vs. V _{EEH} |
| 1 | 0,29 | 0,12 | 0,08 | 0.95 | -0.52 | 7.13 | -0.14 |
| 4 | 0,27 | 0,92 | 0,07 | 1.23 | -0.51 | 6.69 | -0.10 |
| 5 | 0,27 | 1,69 | 0,07 | 1.07 | -0.50 | 9.41 | -0.07 |
| 6 | 0,28 | 2,83 | 0,08 | 1.06 | -0.51 | 9.35 | -0.07 |
| 7 | 0,26 | 0,12 | 0,50 | 0.97 | -0.52 | 8.30 | -0.10 |
| 11 | 0,54 | 0,11 | 0,54 | 1.64 | -0.50 | 4.69 | -0.11 |
| 14 | 0,50 | 2,38 | 0,46 | 1.50 | -0.53 | 8.64 | -0.08 |

Los valores de potencial medidos en 0,01 M Na₂SO₄ fueron obtenidos con un electrodo de referencia de Cu/CuSO₄, mientras que en 0,01 M NaCl se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Por tanto, se han convertido los valores de potencial a un mismo electrodo de referencia, el electrodo estándar de hidrógeno (EEH), utilizando las siguientes correspondencias [128]:

$$E(\text{Cu/CuSO}_4) = 310 \text{ mV vs EEH}$$

$$E(\text{Ag/AgCl}) = 197 \text{ mV vs EEH}$$

Se desprende de la Tabla 22 que no se aprecian diferencias significativas en el comportamiento electroquímico de los aceros ensayados en cada uno de los respectivos medios, 0,01 M Na₂SO₄ y 0,01 M NaCl. Todos los aceros ensayados se comportan de manera semejante en 0,01 M Na₂SO₄, mostrando potenciales a circuito abierto próximos a -0,5 V vs EEH y valores de R_p de aproximadamente 1 kΩ. De igual forma, los aceros ensayados en 0,01 M NaCl presentan potenciales a circuito abierto cercanos a -0,1 V vs EEH y valores de R_p alrededor de 8 kΩ. La Figura 34 muestra curvas de polarización obtenidas con electrodo de disco rotatorio, representativas de los aceros patinables ensayados.

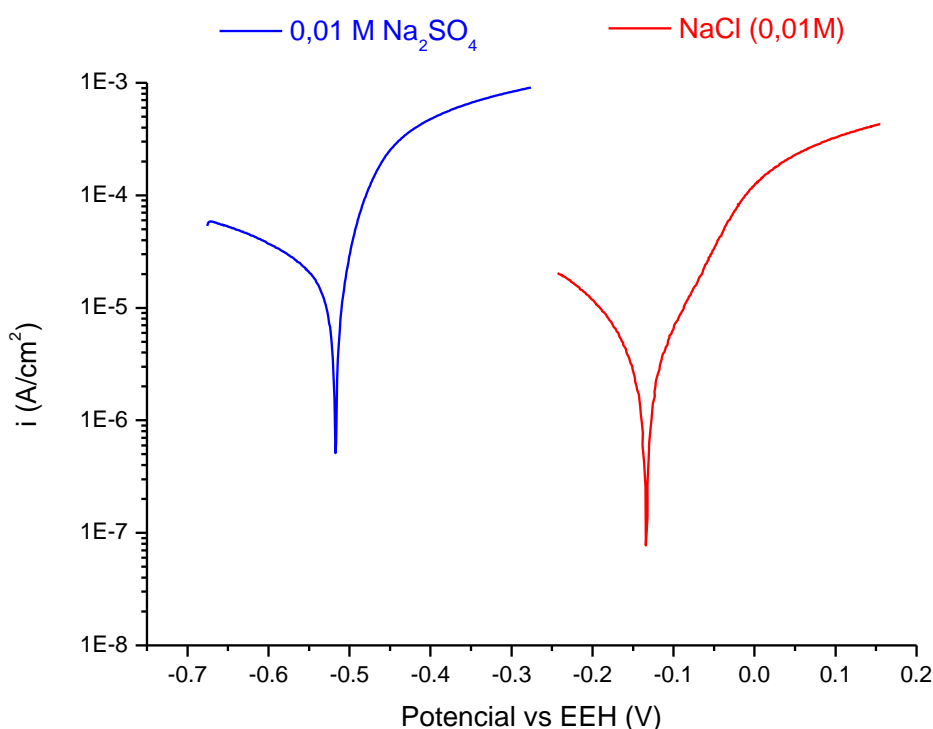


Figura 34: Curvas de polarización, obtenidas con electrodo de disco rotatorio, representativas de los aceros patinables en los dos medios ensayados, 0,01 M Na₂SO₄ y 0,01 M NaCl

La conductividad de 0,01 M Na₂SO₄ es 2,14 mS x cm⁻¹ mientras que la de 0,01 M NaCl es 1,20 mS x cm⁻¹.

4.2 Ensayos naturales de exposición atmosférica

4.2.1 Corrosión (pérdida de masa)

La Figura 35 representa de forma resumida las pérdidas de masa experimentada por los diferentes aceros, expuestos en las seis estaciones de ensayo de corrosividad atmosférica utilizadas en el presente estudio.

Se observa el gran efecto que tiene el ambiente de exposición en el grado de corrosión, estableciéndose el siguiente orden creciente en corrosividad:

El Pardo \leq Madrid < Avilés \leq Kopisty < Cabo Vilano 30 < Cabo Vilano 75

Se aprecia que las atmósferas marinas de Cabo Vilano son los ambientes más corrosivos.

Por otro lado, el efecto beneficioso del Ni se observa en todos los ambientes estudiados, ya sean rurales, urbanos, industriales o marinos; la corrosión disminuye ligeramente con el contenido en Ni. Hay que tener en cuenta que esta pequeña disminución ya se observa en el primer año de exposición, donde es conocido que los aceros patinables apenas se diferencian en cuanto a corrosividad del acero al carbono o acero al cobre.

Por último, aumentos en el contenido en cobre, del 0,30 al 0,50 %, y del cromo del 0,10 al 0,50 %, no tienen influencia, a efectos prácticos, sobre el grado de corrosión de los aceros.

1 - 0,29 % Cu

5 - 0,27 % Cu, 1,69 % Ni

7 - 0,26 % Cu, 0,50 % Cr

4 - 0,27 % Cu, 0,92 % Ni

6 - 0,28 % Cu, 2,83 % Ni

11 - 0,54 % Cu, 0,54 % Cr

14 - 0,50 % Cu, 2,83 % Ni, 0,46 % Cr

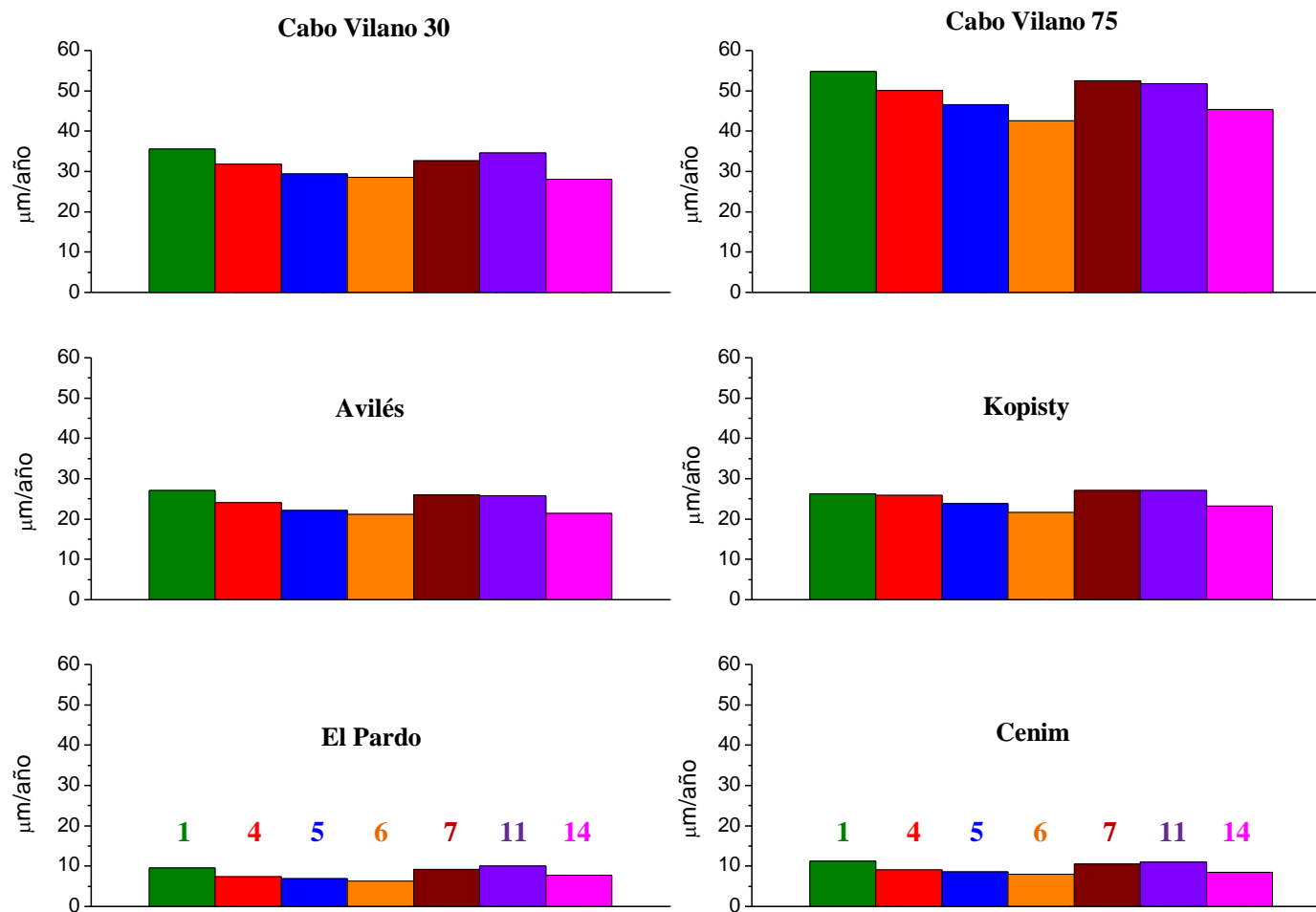


Figura 35: Pérdidas de masa de los aceros expuestos en las seis estaciones de ensayo de corrosividad atmosférica

4.2.2 Productos de corrosión formados

4.2.2.1 Coloración y textura de las herrumbres

Se observan colores de herrumbre o pátinas más oscuras, para una determinada exposición atmosférica, conforme mayor es la resistencia a la corrosión del acero, es decir, cuanto mayor es el contenido de Ni en la composición de los mismos. La Figura 36 muestra la coloración de la herrumbre de los aceros expuestos a la atmósfera urbana de Madrid, representativa también para el resto de ambientes estudiados.

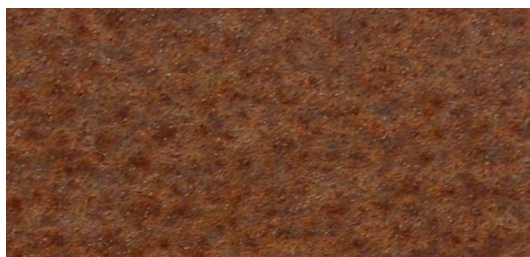
La textura de las pátinas se aprecia con claridad en la Figura 37, donde se representan las pátinas formadas sobre el acero de menor contenido aleante, acero 1 – 0,29% Cu, y el acero de mayor contenido aleante, acero 14 - 0,50% Cu, 2,38% Ni y 0,46% Cr, en todos los ambientes de exposición (rural, urbano, industriales y marinos). Se observan pátinas con texturas más lisas, aspecto más homogéneo y granulometría más fina en las atmósferas rurales, urbanas e industriales moderadas; las texturas más rugosas, con aspecto más heterogéneo y granulometría más grosera se encuentran en las atmósferas marinas. Por tanto, si asociamos texturas lisas a herrumbres poco porosas, se puede establecer el siguiente orden creciente en cuanto a grado de compacidad en función del ambiente de exposición:

$$\text{Cabo Vilano 75} \leq \text{Cabo Vilano 30} < \text{El Pardo} \approx \text{Madrid} \approx \text{Avilés} < \text{Kopisty}$$

Como se había indicado con anterioridad, la herrumbre se muestra especialmente oscura cuanto mayor es el contenido en níquel en la composición del acero, presentando además un menor grado de heterogeneidad. Por último, dentro de las atmósferas marinas la herrumbre es más oscura a medida que aumenta la salinidad.



Acero 1 - 0,29 %Cu



Acero 4 - 0,27 % Cu, 0,92 % Ni



Acero 7 - 0,26 % Cu, 0,50 % Cr



Acero 5 - 0,27 % Cu, 1,69 % Ni



Acero 11 - 0,54 % Cu, 0,54 % Cr



Acero 6 - 0,28 % Cu, 2,83 % Ni



Acero 14 - 0,50 % Cu, 2,38 % Ni y 0,46 % Cr

Figura 36: Aspecto visual de los aceros tras un año de exposición en la estación atmosférica urbana de Madrid situada en las instalaciones del CENIM

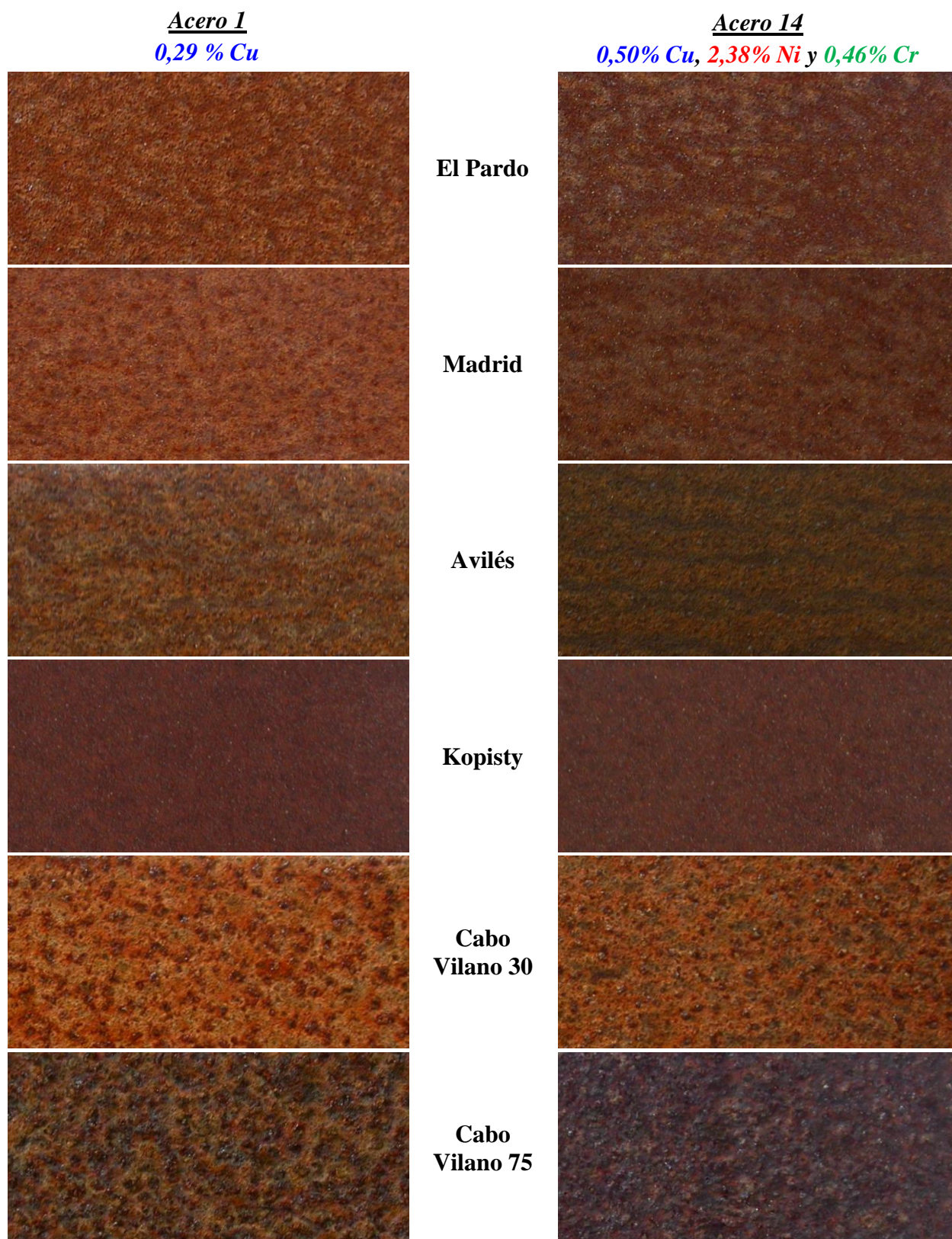


Figura 37: Textura de las pátinas formadas sobre los aceros 1 y 14 en todos los ambientes de exposición (rural, urbana, industriales y marinas)

4.2.2.2 Naturaleza de los productos de corrosión

a. DRX

Atmósferas rural y urbana

Los productos de corrosión existentes en la herrumbre formada sobre los aceros expuestos en la atmósfera rural (El Pardo) y urbana (Madrid), no son muy diferentes en naturaleza ni tan siquiera en proporciones relativas. Por tanto, vamos a hacer referencia únicamente a la naturaleza de los productos de corrosión existentes en las herrumbres generadas en el ambiente rural de El Pardo.

La Figura 38 muestra los difractogramas obtenidos mediante DRX, de las herrumbres formadas sobre cada uno de los aceros expuestos a la atmósfera rural de El Pardo.

Han sido identificados dos oxihidróxidos de hierro, lepidocrocita (γ -FeOOH) y goetita (α -FeOOH), así como los máximos de difracción de un óxido de hierro, magnetita (Fe_3O_4) o maghemita (γ - Fe_2O_3), comunes en las herrumbres de todos los aceros. Estas dos últimas fases de óxido de hierro muestran difractogramas prácticamente idénticos, siendo muy complicada su identificación por DRX cuando están mezcladas con elevadas cantidades de lepidocrocita y goetita [76].

Los difractogramas de las herrumbres formadas sobre los aceros con Ni en su composición, experimentan un descenso general en intensidad con respecto a aquellos donde el Ni está en cantidades residuales ($\approx 0,10$ %). Sin embargo, y de forma específica, es el máximo de difracción atribuido a la fase lepidocrocita el que sufre el mayor descenso relativo en intensidad. Por tanto, de forma cualitativa, se puede indicar que el elemento aleante Ni aumenta la proporción de goetita/lepidocrocita en la herrumbre formada, siendo mayor este efecto cuanto mayor es el contenido de Ni en el acero.

Por otro lado, se ha realizado un análisis semicuantitativo del óxido de hierro y los oxihidróxidos de hierro presentes en los productos de corrosión, utilizando para ello la relación de intensidad relativa (I/I_c) de las fichas de los patrones de difracción en polvo (PDF), también conocido como

método RIR (Relative Intensity Ratio). La Figura 39 representa los resultados de la cuantificación.

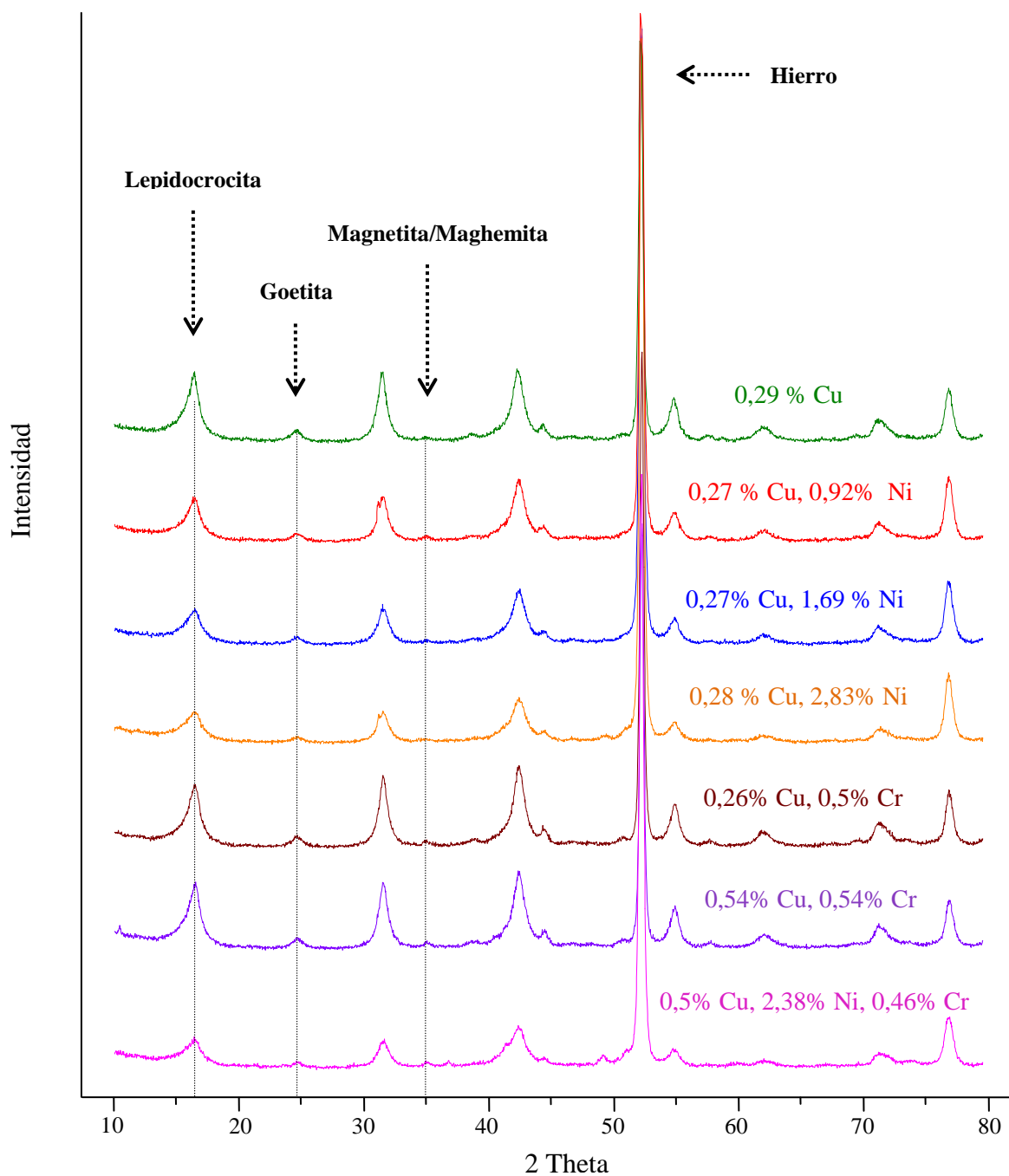


Figura 38: Difractogramas de rayos X de los productos de corrosión formados sobre los aceros después de un año de exposición a la atmósfera de El Pardo

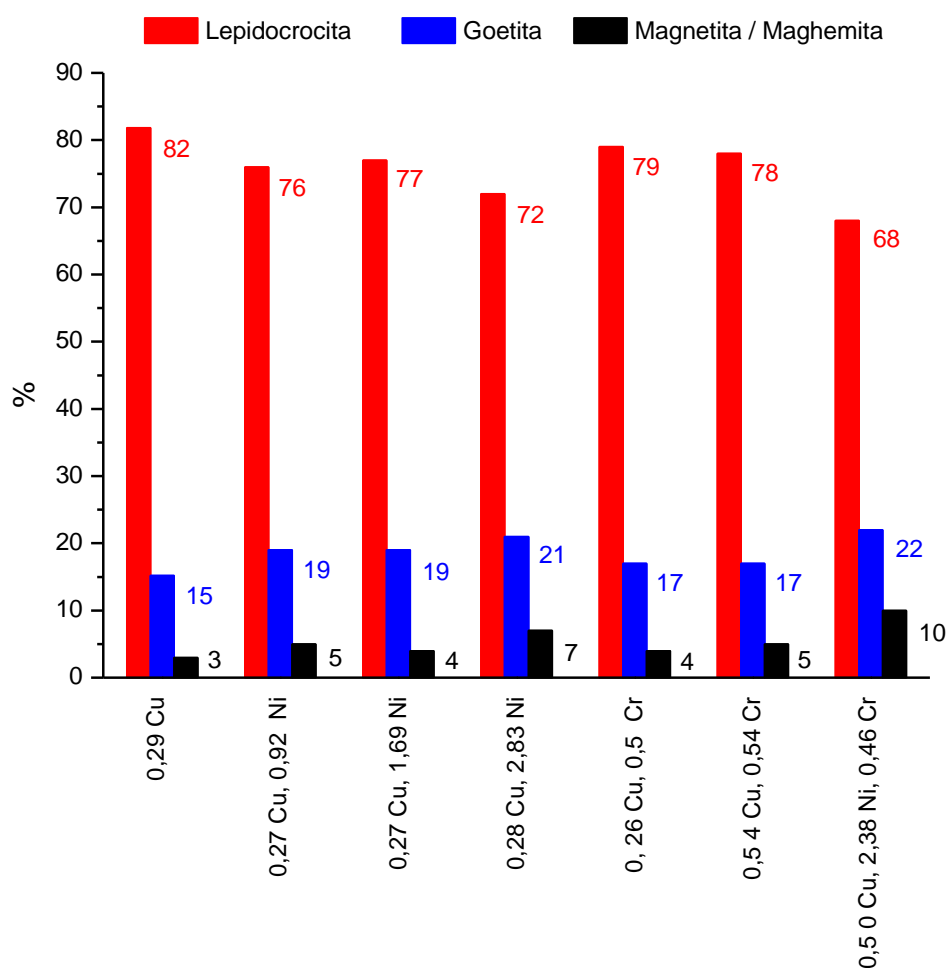


Figura 39: Análisis semicuantitativo realizado mediante DRX (método RIR) de los productos de corrosión formados sobre aceros patinables después de un año de exposición a la atmósfera rural del Pardo

La lepidocrocita es el oxihidróxido mayoritario formado sobre los diferentes aceros estudiados, independientemente de la composición de los mismos. Sin embargo, existe cierta tendencia a disminuir ligeramente su contenido a costa de aumentar el de la fase goetita, para aquellos aceros que poseen el mayor porcentaje en Ni (3%). Por otro lado, la presencia de magnetita o maghemita es minoritaria en todas las composiciones de acero, aumentando ligeramente con el contenido en Ni.

Atmósferas industriales

En la Figura 40 se representan los difractogramas obtenidos mediante DRX, de las herrumbres formadas sobre cada uno de los aceros expuestos a la atmósfera industrial de Kopisty.

Nos centraremos en los datos obtenidos en la atmósfera de Kopisty para explicar la naturaleza de los productos de corrosión formados en ambientes industriales. No obstante, será destacado algún hecho notable sobre los productos de corrosión formados en la otra atmósfera industrial (Avilés),

Los productos de corrosión existentes en la herrumbre formada durante un año de exposición a la atmósfera industrial de Kopisty, son los mismos que fueron obtenidos en los anteriores ambientes, rural y urbano, y no están afectados por la composición del acero. Se aprecia claramente el máximo de difracción correspondiente a la fase lepidocrocita, cuya intensidad aumenta en aquellos aceros que no poseen Ni en su composición, 1,7 y 11. La morfología de los difractogramas vuelve a estar afectada por la composición del acero, cantidades crecientes de Ni hacen que se produzca un mayor achatamiento del pico de la fase lepidocrocita. Además, la fase goetita identificada muestra un pico de intensidad constante con independencia de la composición del acero. Por tanto, los aceros aleados con Ni deben presentar una mayor proporción goetita/lepidocrocita en sus herrumbres, siendo mayor para el acero con 3% Ni. Por último, se identifica un óxido de hierro que no es posible determinar inequívocamente de forma separada entre magnetita o maghemita.

Los espectros de difracción además de permitir realizar la caracterización de los diferentes productos de corrosión existentes en la herrumbre, también permiten estimar el espesor de la misma a través de la altura del máximo de difracción del hierro. Cuanto mayor es la intensidad o altura de éste, menor es el espesor de la capa de herrumbre que ha tenido que atravesar la radiación X. Puede comprobarse que los picos más intensos del hierro son aquellos que tienen la más alta cantidad de Ni en su composición, confirmando los resultados obtenidos de pérdida de masa.

De la misma forma que se hizo en la anterior caracterización de la herrumbre mediante DRX, se ha realizado una semicuantificación a través del método RIR. En la Figura 41 se representan los resultados obtenidos.

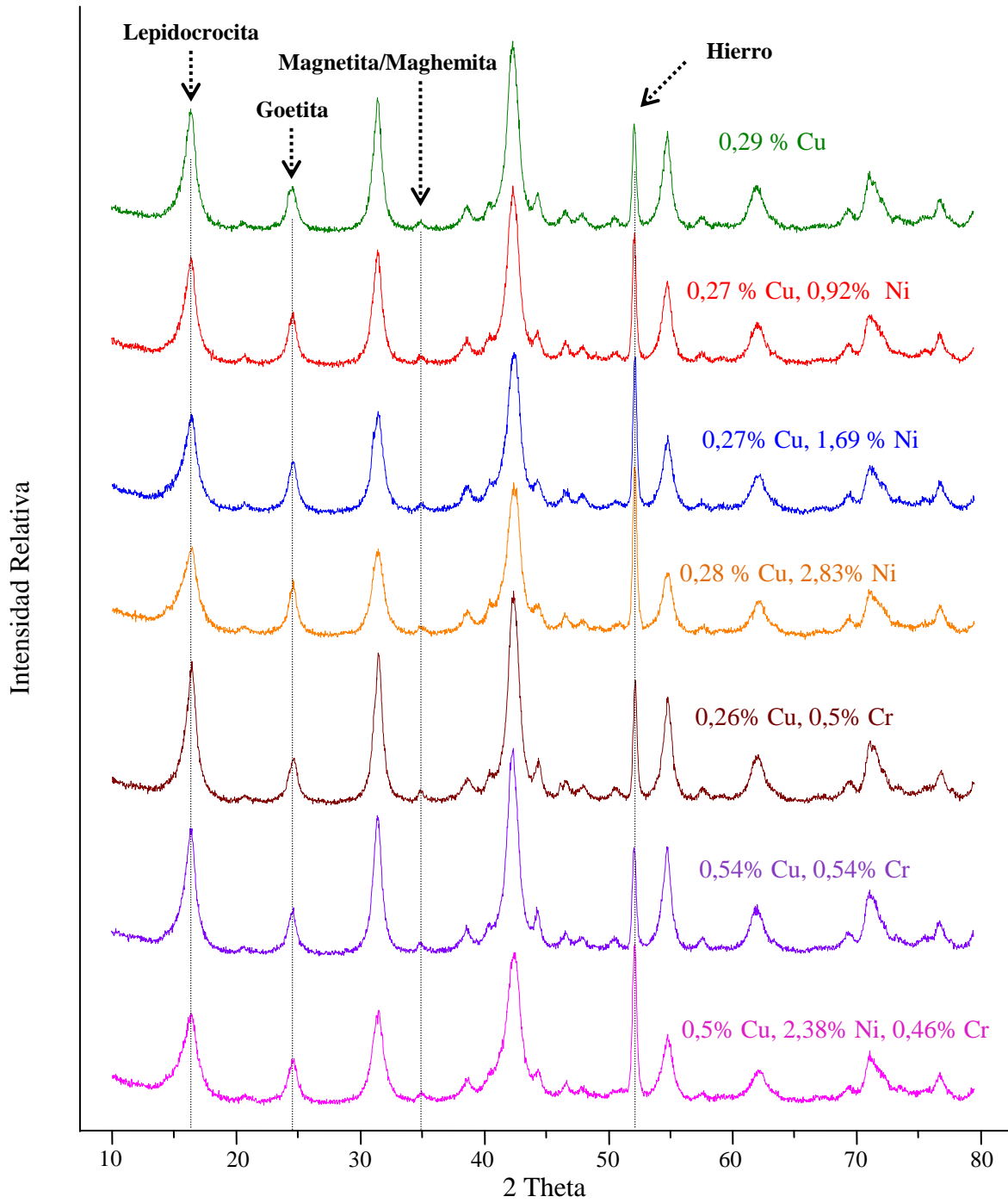


Figura 40: Difractogramas de rayos X de los productos de corrosión formados sobre los aceros fabricados en el CENIM después de un año de exposición a la atmósfera industrial de Kopisty

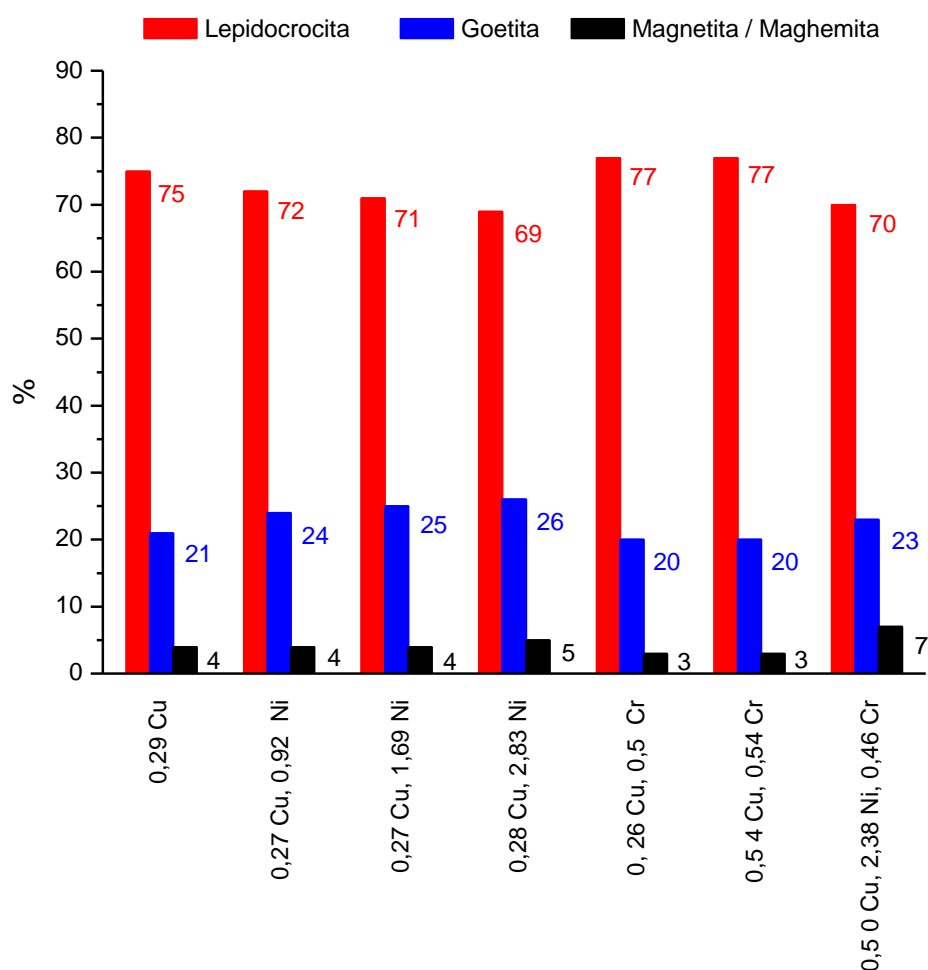


Figura 41: Análisis semicuantitativo realizado mediante DRX de los productos de corrosión formados sobre aceros patinables después de un año de exposición a la atmósfera industrial de Kopisty

El peso de los constituyentes de la herrumbre formada en la atmósfera industrial de Kopisty no es diferente al correspondiente a las atmósferas anteriores, rural y urbana, es decir, la fase lepidocrocita permanece como componente mayoritario de los productos de corrosión, la fase goetita es el componente intermedio y el óxido de hierro magnetita/maghemita forma el elemento minoritario dentro de la herrumbre. Sin embargo, la presencia de $14,2 \text{ mg SO}_2/(\text{m}^2\text{d})$ en el ambiente ha generado un notable aumento de la fase goetita a expensas de la lepidocrocita, especialmente en aquellos aceros que poseen Ni en su composición. El acero 6, con 3% Ni, presenta la mayor cantidad de goetita, constituyendo un 26 % de la herrumbre formada.

Aunque las mayores proporciones de goetita se han observado en la herrumbre formada en los dos ambientes industriales estudiados, es cierto, que la menor velocidad de depósito de SO₂ en la atmósfera de Avilés (4,6 mg/(m²d)) hace que las herrumbres analizadas en este ambiente, posean una proporción de goetita ligeramente inferior con respecto a las formadas en la atmósfera de Kopisty. En la Figura 42 se muestra el análisis semicuantitativo realizado por el método RIR para las herrumbres generadas en la atmósfera industrial de Avilés.

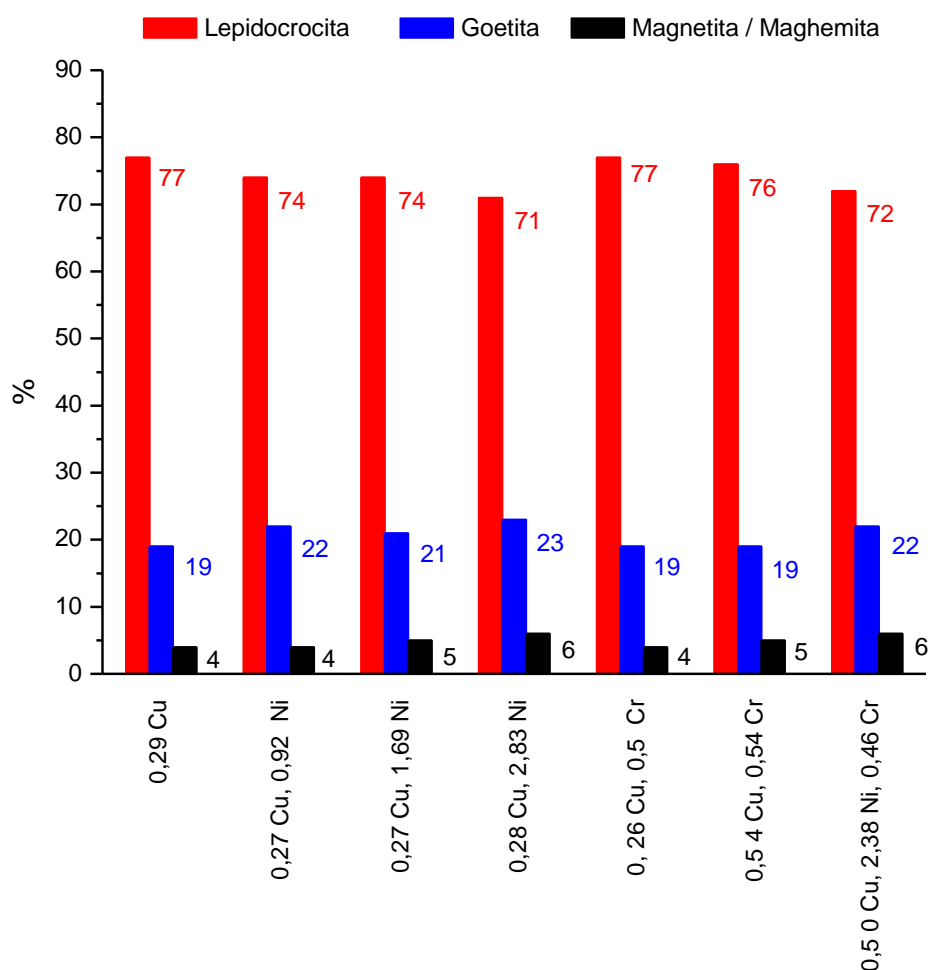


Figura 42: Análisis semicuantitativo realizado mediante DRX de los productos de corrosión formados sobre aceros patinables después de un año de exposición a la atmósfera industrial de Avilés

Atmósferas marinas

Las herrumbres formadas en los ambientes marinos están constituidas por dos oxihidróxidos de hierro, lepidocrocita y goetita, y un óxido de hierro, magnetita o maghemita, que no es posible identificar mediante DRX de forma separada. Se trata de los mismos productos de corrosión que han sido identificados en la herrumbre formada en las restantes estaciones de ensayo. Es de destacar la ausencia de la fase akaganeita tras un año de exposición, oxihidróxido de hierro bastante común en atmósferas marinas [129], si bien, por lo general, aparece a mayores tiempos de exposición para salinidades moderadas.

Aparece lepidocrocita como constituyente mayoritario debido a la mayor intensidad del máximo de difracción asociado a la misma, goetita como componente intermedio y magnetita o maghemita como constituyente minoritario que no es posible determinar de manera independiente. Parece obvio que los elementos aleantes no generan la aparición de diferentes productos de corrosión sobre el acero, sino que alteran su proporción, así como el grado de cristalinidad. Esto puede intuirse por la morfología de los difractogramas, donde se observa que cantidades crecientes de Ni hacen que se produzca un mayor achatamiento del pico de la fase lepidocrocita, manteniéndose constante la intensidad del máximo de difracción asociado a la goetita. Por tanto, los aceros aleados con Ni deben presentar una mayor proporción de goetita/lepidocrocita en sus herrumbres, siendo mayor para el acero con mayor contenido en níquel (3%).

Por otro lado, el máximo de difracción asociado al hierro presenta menores intensidades con respecto a los anteriores ambientes, asociado a la mayor velocidad de corrosión y, por tanto, a los mayores espesores de herrumbre. Sin embargo, se mantiene la misma relación, es decir, los aceros con mayor contenido en Ni muestran las mayores intensidades del pico del hierro debido al menor espesor de su herrumbre.

En la Figura 43 se representan los difractogramas obtenidos mediante DRX, de las herrumbres formadas sobre cada uno de los aceros expuestos a la atmósfera marina moderada de Cabo Vilano 75.

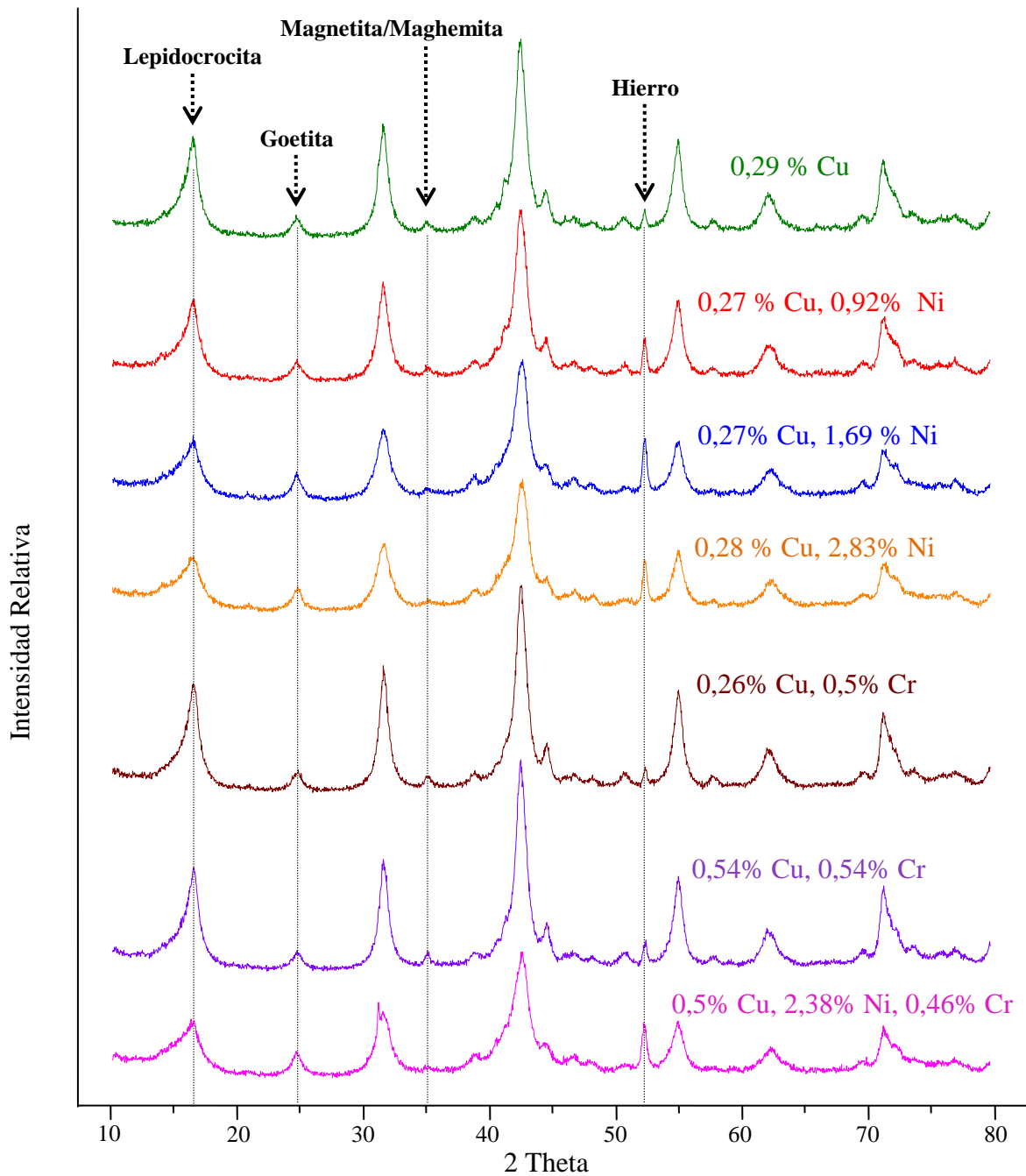


Figura 43: Difractogramas de rayos X de los productos de corrosión formados sobre los aceros después de un año de exposición a la atmósfera marina moderada de Cabo Vilano 75

La Figura 44 muestra los resultados obtenidos en el análisis semicuantitativo realizado por el método RIR.

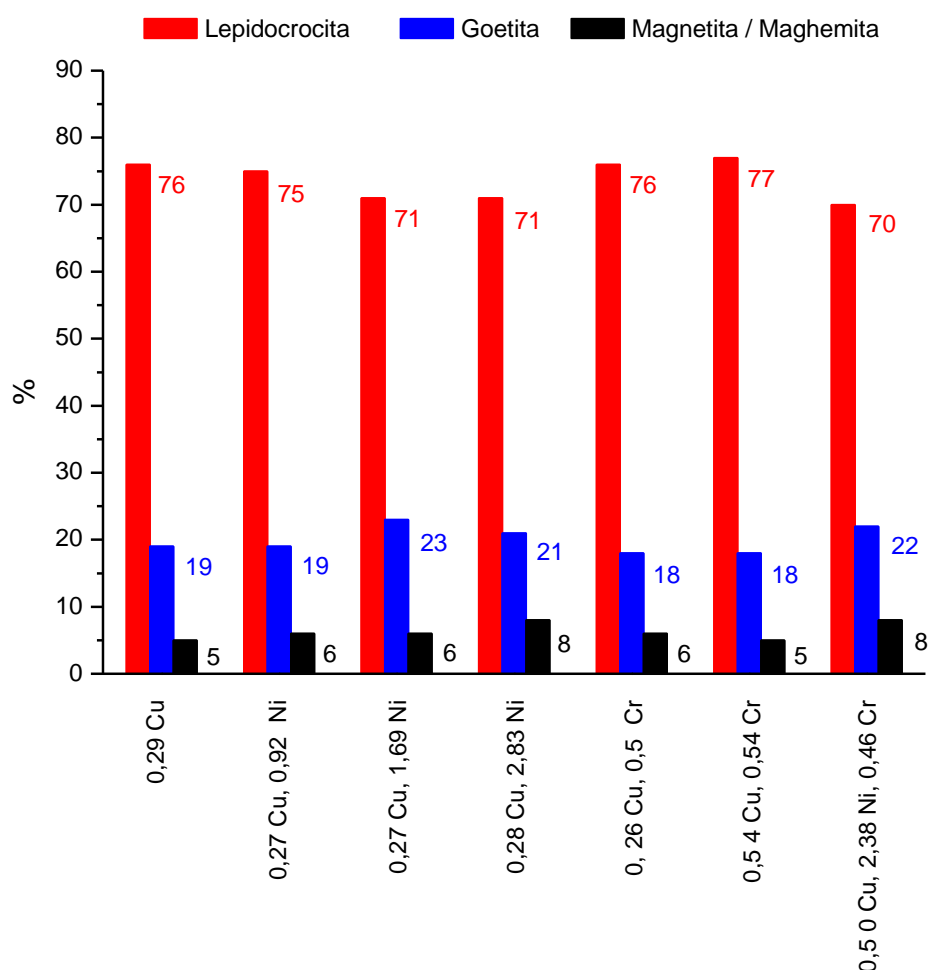


Figura 44: Análisis semicuantitativo realizado mediante DRX de los productos de corrosión formados sobre aceros después de año de exposición a la atmósfera marina moderada de Cabo Vilano 75

La fase lepidocrocita es el producto de corrosión mayoritario en la herrumbre, la goetita el componente intermedio de la misma y el óxido de hierro, magnetita o maghemita, está presente de manera minoritaria, aunque ha experimentado un ligero aumento respecto a las herrumbres formadas en los anteriores ambientes. El NaCl es una sustancia higroscópica que al depositarse sobre la superficie del acero la mantiene húmeda durante un mayor tiempo, lo que dificulta la difusión del oxígeno y favorece la formación de especies menos oxidadas de hierro, como la maghemita y la magnetita.

Por último, la proporción de goetita/lepidocrocita aumenta con el contenido de Ni en el acero, como ha sido apreciado en las herrumbres formadas en los anteriores ambientes.

b. Espectroscopía Mössbauer

Las Figuras 45, 46, 47, 48 y 49 muestran los espectros Mössbauer obtenidos a 300 K y 15 K en la modalidad de transmisión, de las herrumbres formadas sobre los aceros 4, 5, 6, 11 y 14, tras un año de exposición a la atmósfera marina de mayor salinidad atmosférica (Cabo Vilano 75). Además, en todas ellas se representa el mejor ajuste obtenido mediante funciones lorentzianas.

Los espectros Mössbauer registrados a 300K de los productos de corrosión están constituidos por un intenso doblete paramagnético y una componente magnética ancha de menor intensidad. El doblete experimental se ha ajustado a dos dobletes cuyos parámetros (Tabla 23) se pueden asignar a diferentes oxihidróxidos de Fe^{3+} : lepidocrocita, akaganeita o goetita superparamagnética (<15 nm) [27, 121]. Sin embargo, dado que la fase akaganeita, que se caracteriza bien por DRX, no ha sido identificada mediante DRX, se descarta la presencia de esta fase. La presencia de goetita superparamagnética es relativamente habitual en las herrumbres formadas bajo estas condiciones, por lo que la contribución al doblete paramagnético de este tipo de fase es altamente probable.

El superparamagnetismo es un fenómeno por el cual sustancias ordenadas magnéticamente a una temperatura dada (y que, consecuentemente, dan lugar a sextetes en EM) se comportan como desordenadas (y dan lugar a dobletes en EM) cuando su tamaño de partícula es inferior a 50 nm. A esa temperatura, la energía térmica es mayor que la energía de anisotropía magnética de volumen, dando lugar a fluctuaciones del vector de imanación entre varias direcciones de fácil imanación. Los efectos de superparamagnetismo se pueden suprimir registrando espectros a una temperatura lo suficientemente baja como para que la energía térmica sea mucho más pequeña que la energía de anisotropía magnética. En el presente caso se ha elegido la temperatura de 15K, porque a esa temperatura, en el caso de existir goetita superparamagnética entre las herrumbres, los efectos de superparamagnetismo estarán prácticamente eliminados. Además, al ser los parámetros de la goetita y la lepidocrocita muy diferentes a esa temperatura, se pueden cuantificar mucho más fácilmente las concentraciones relativas de cada uno de esos oxihidróxidos en la herrumbre analizada (ver más abajo). Finalmente, los parámetros Mössbauer de la componente magnética observada a temperatura ambiente permiten su asignación inequívoca a goetita con un tamaño de partícula suficientemente grande como para aparecer

ordenada magnéticamente a dicha temperatura. La alta anchura de línea de esa componente y el campo magnético hiperfino observado (ligeramente más bajo que el que corresponde a la goetita en volumen) son compatibles con la presencia de una distribución de tamaños de partícula de esa fase tal que, para algunos tamaños, los fenómenos de relajación superparamagnética no han desaparecido completamente a 300 K.

Los espectros Mössbauer de los productos de corrosión analizados a 15 K muestran únicamente dos contribuciones magnéticas, es decir, solamente se aprecian dos sextetes experimentales cuyos parámetros hiperfinos (Tabla 23) son inequívocos de las fases lepidocrocita y goetita.

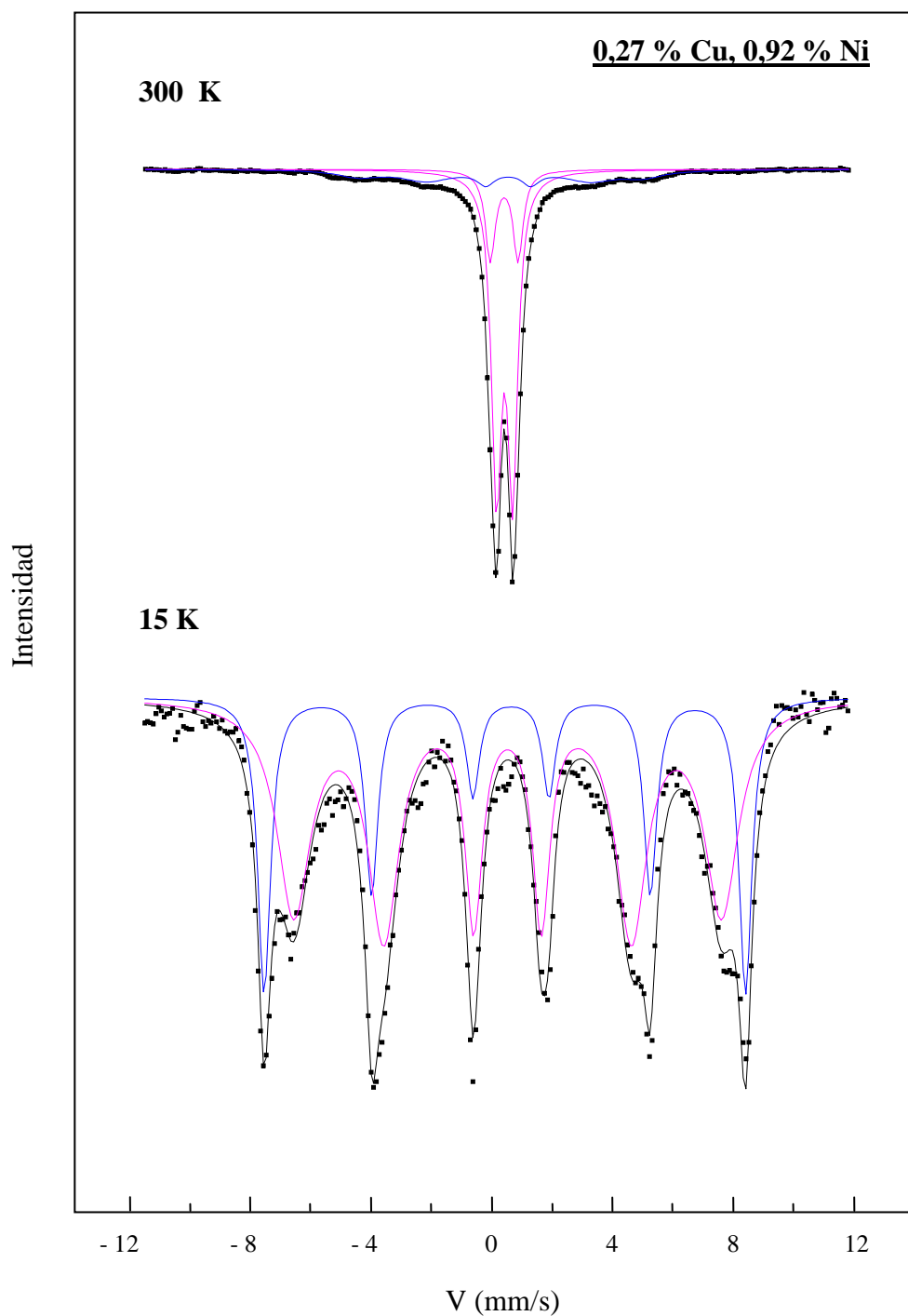


Figura 45: Espectros Mössbauer de transmisión a 300 K y 15 K, de los productos de corrosión formados sobre el acero 4 después de un año de exposición a la atmósfera marina de Cabo Vilano 75

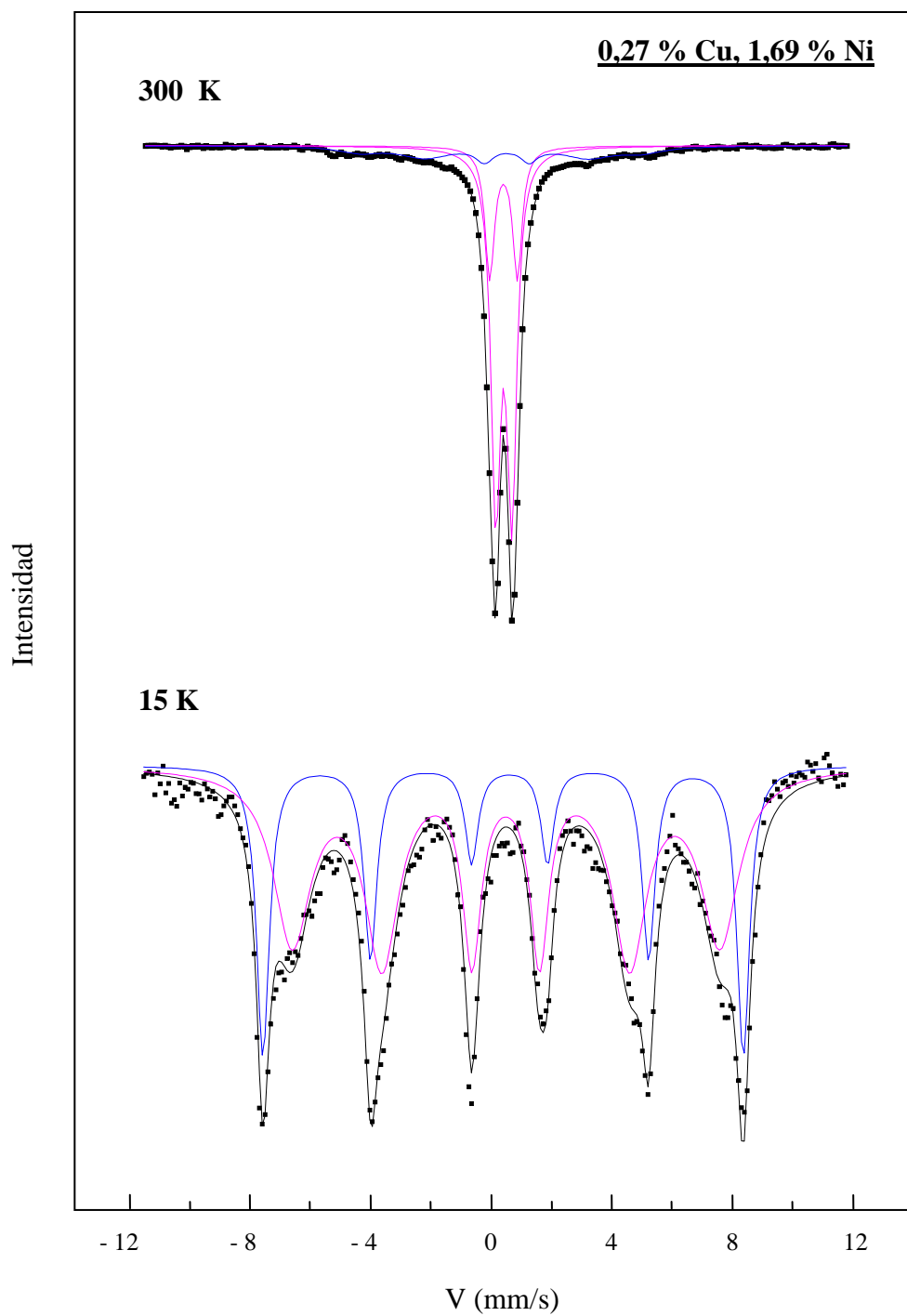


Figura 46: Espectros Mössbauer de transmisión a 300 K y 15 K, de los productos de corrosión formados sobre el acero 5 después de un año de exposición a la atmósfera marina de Cabo Vilano 75

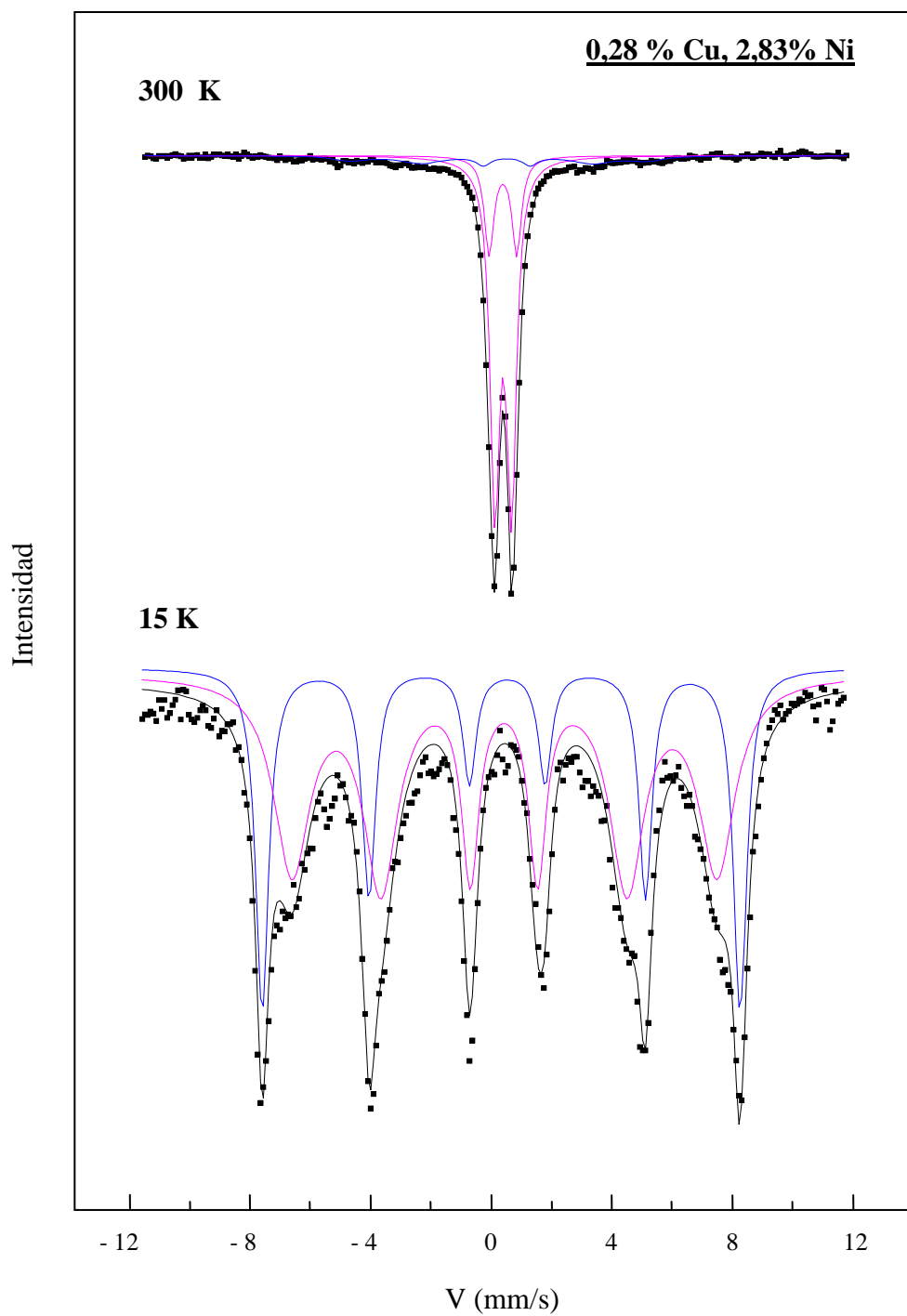


Figura 47: Espectros Mössbauer de transmisión a 300 K y 15 K, de los productos de corrosión formados sobre el acero 6 después de un año de exposición a la atmósfera marina de Cabo Vilano 75

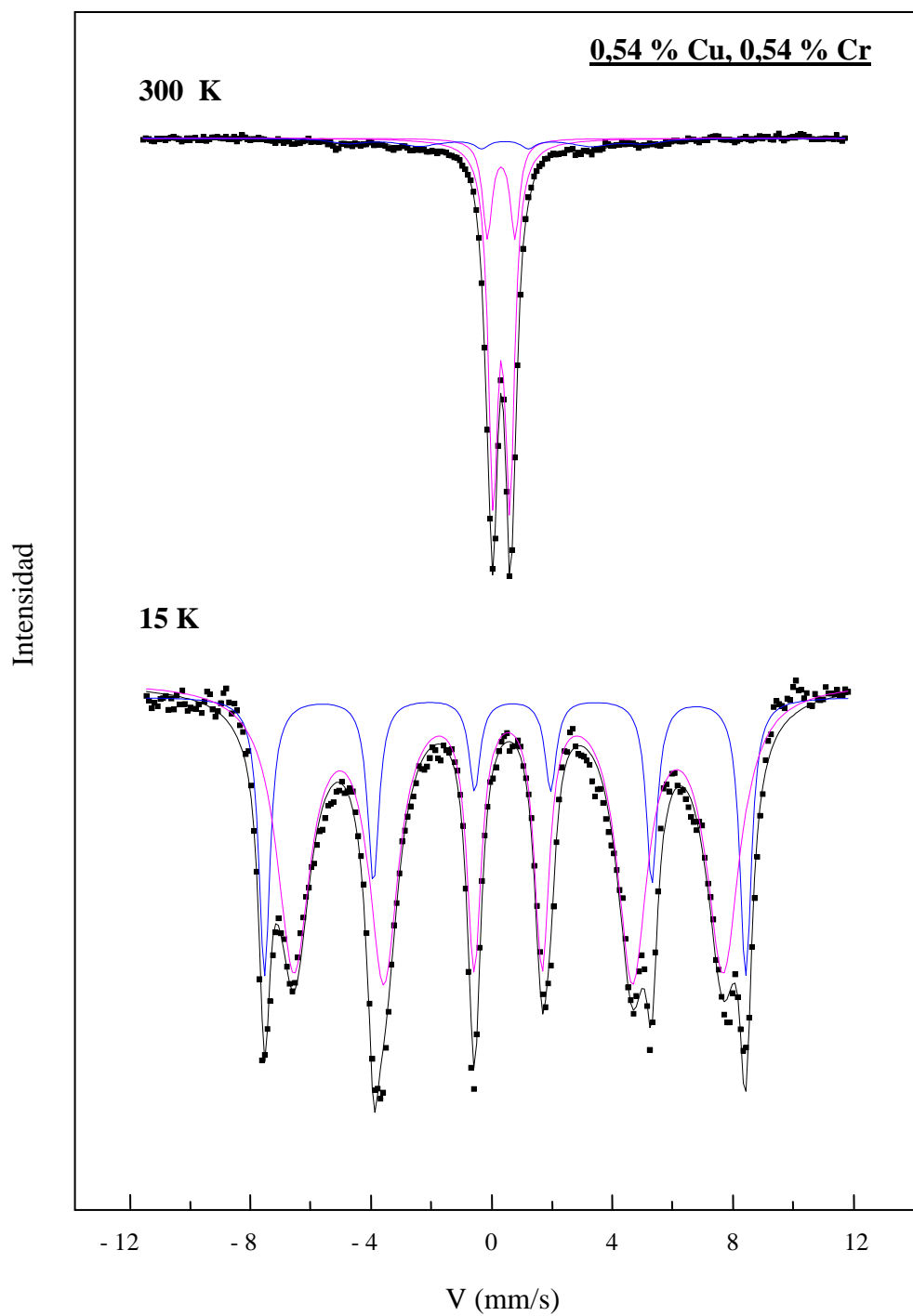


Figura 48: Espectros Mössbauer de transmisión a 300 K y 15 K, de los productos de corrosión formados sobre el acero 11 después de un año de exposición a la atmósfera marina de mayor Cabo Vilano 75

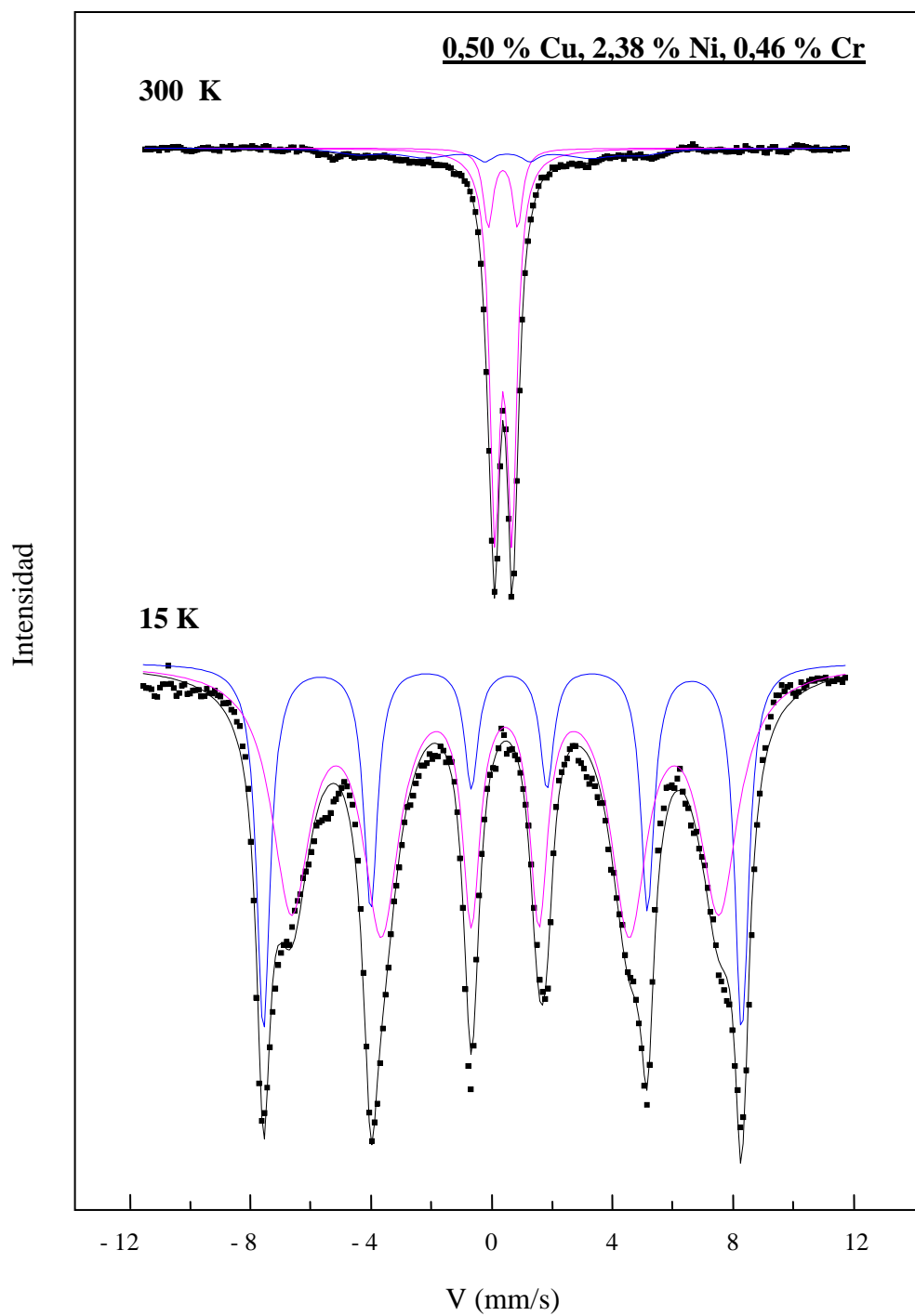


Figura 49: Espectros Mössbauer de transmisión a 300 K y 15 K, de los productos de corrosión formados sobre el acero 14 después de un año de exposición a la atmósfera marina de Cabo Vilano 75

Tabla 23: Parámetros Mössbauer de los productos de corrosión obtenidos del ajuste de los espectros de transmisión correspondientes a la atmósfera de Cabo Vilano 75

| Acero | 300 K | | | | | | | 15 K | | | | | |
|-----------|---------|------|--------|------|---------|-------|-------|---------|-------|-------|------|--------|-------|
| | Doblete | | | | Sextete | | | Sextete | | | | | |
| | 1 | | 2 | | | | | 1 | | | 2 | | |
| | IS | QS | IS | QS | IS | QS | B | IS | QS | B | IS | QS | B |
| | (mm/s) | | (mm/s) | | (mm/s) | | (T) | (mm/s) | | | (T) | (mm/s) | |
| 4 | 0,37 | 0,54 | 0,36 | 0,92 | 0,36 | -0,25 | 29,18 | 0,51 | -0,20 | 49,65 | 0,50 | 0,00 | 44,11 |
| 5 | 0,37 | 0,53 | 0,36 | 0,91 | 0,36 | -0,21 | 29,04 | 0,50 | -0,21 | 49,60 | 0,49 | 0,00 | 44,15 |
| 6 | 0,37 | 0,55 | 0,36 | 0,91 | 0,34 | -0,28 | 30,50 | 0,50 | -0,20 | 49,42 | 0,50 | 0,01 | 43,96 |
| 11 | 0,37 | 0,52 | 0,36 | 0,88 | 0,38 | -0,16 | 30,15 | 0,51 | -0,25 | 49,75 | 0,49 | 0,01 | 44,39 |
| 14 | 0,37 | 0,56 | 0,35 | 0,97 | 0,37 | -0,26 | 29,16 | 0,51 | -0,22 | 49,43 | 0,48 | 0,00 | 44,20 |

(**Acero 4:** 0,27% Cu y 0,92% Ni, **acero 5:** 0,27% Cu y 1,69% Ni, **acero 6:** 0,28% Cu y 2,83% Ni, **acero 11:** 0,54% Cu y 0,54% Cr, **acero 14:** 0,5% Cu, 2,38 % Ni y 0,46% Cr. **IS:** desplazamiento isomérico, **QS:** interacción cuadrupolar y **B:** campo magnético hiperfino)

La Tabla 24 presenta los resultados del análisis cuantitativo obtenido tras el ajuste de los diferentes espectros Mössbauer de transmisión realizados a 300 K y 15 K, para todas las muestras de herrumbre analizadas. Además, se han supuesto iguales factores f para todos los oxihidróxidos presentes en los productos de corrosión de las muestras analizadas.

Tabla 24: Analisis cuantitativo mediante EM de los productos de corrosión formados sobre 5 aceros patinables después de año de exposición a la atmósfera marina de Cabo Vilano 75

| <i>Acero</i> | <i>Principales elementos aleantes</i> | | | 300 K | | 15 K | |
|--------------|---------------------------------------|-------------|-------------|--------------------------|----------|-------------|--------------------------|
| | <i>% Cu</i> | <i>% Ni</i> | <i>% Cr</i> | L + G_s | G | L | G + G_s |
| 4 | 0,27 | 0,92 | 0,07 | 79,02 | 20,98 | 70,30 | 29,70 |
| 5 | 0,27 | 1,69 | 0,07 | 81,18 | 18,82 | 68,80 | 31,20 |
| 6 | 0,28 | 2,83 | 0,08 | 87,50 | 12,50 | 65,81 | 34,19 |
| 11 | 0,54 | 0,11 | 0,54 | 77,44 | 22,56 | 77,66 | 22,34 |
| 14 | 0,50 | 2,38 | 0,46 | 83,90 | 16,10 | 69,20 | 30,80 |

La cuantificación de la fase goetita (G) con un tamaño de partícula inferior a 15 nm (goetita superparamagnética, G_s), se muestra en la Tabla 25 y ha sido estimada mediante la sustracción de la fase lepidocrocita (L) cuantificada a 15 K respecto al área del doblete experimental cuantificado a 300 K (L + G_s).

Tabla 25: Cuantificación detallada de los diferentes oxihidróxidos presentes en la herrumbre formada sobre los diferentes aceros expuestos a la atmósfera de Cabo Vilano 75

| | <i>% Cu</i> | <i>% Ni</i> | <i>% Cr</i> | L | G | G_s |
|-----------|-------------|-------------|-------------|----------|----------|----------------------|
| 4 | 0,27 | 0,92 | 0,07 | 70,30 | 20,98 | 8,72 |
| 5 | 0,27 | 1,69 | 0,07 | 68,80 | 18,82 | 12,38 |
| 6 | 0,28 | 2,83 | 0,08 | 65,81 | 12,90 | 21,29 |
| 11 | 0,54 | 0,11 | 0,54 | 77,66 | 22,34 | 0,00 |
| 14 | 0,50 | 2,38 | 0,46 | 69,20 | 16,10 | 14,70 |

Se observa, confirmando los resultados de los ensayos de DRX, como a medida que aumenta el contenido de Ni en el acero fabricado, disminuye la proporción de lepidocrocita cuantificada, a la vez que aumenta la cuantía de goetita en la herrumbre formada. Sin embargo, la espectroscopía Mössbauer revela un hecho de cierta importancia, la fracción de goetita superparamagnética, es decir, goetita con un tamaño de partícula inferior a 15 nm, también aumenta con el contenido de Ni en el acero. El acero 11, sin Ni en su composición, no presenta goetita superparamagnética en la composición de la herrumbre, es decir, toda la goetita presente (22%) tiene un tamaño de partícula mayor a 15 nm. Sin embargo, la herrumbre formada sobre el acero que posee un 3 % de Ni, acero 6, contiene un 34 % de goetita, de la cual el 62 % de la misma se comporta de forma superparamagnética y tiene un tamaño de partícula inferior a 15 nm.

Los ensayos de corrosión han mostrado que los aceros con mayor contenido de Ni en su composición experimentan menores pérdidas de masa, es decir, son más resistentes frente a la corrosión atmosférica, y estos aceros son los que presentan una mayor fracción de goetita en sus herrumbres con un tamaño de partícula inferior a 15 nm. Por tanto, es muy factible pensar que la compacidad de la herrumbre sea la responsable final de la protección de los aceros.

4.2.2.3 Estructura de la capa de herrumbre

a. Atmósferas rural y urbana

La estructura de la capa de herrumbre ha sido analizada mediante espectroscopía microRaman, realizando líneas de barrido a lo largo de todo el espesor de la herrumbre. Las herrumbres formadas sobre dos aceros, 0,29 % Cu (acero 1) y 0,28 % Cu, 2,83 % Ni (acero 6), serán analizadas en detalle. El acero 1 es el acero de menor contenido aleante, mientras que el acero 6 es uno de los dos aceros con mayor porcentaje de Ni en su composición.

Las Figuras 50 y 51 muestran respectivamente los espectros Raman de las herrumbres formadas sobre los aceros 1 y 6, expuestos a la atmósfera urbana de Madrid.

La herrumbre que se ha formado sobre ambos aceros está estructurada en dos capas, una externa de color marrón-anaranjado, que corresponde prácticamente en su totalidad a la fase lepidocrocita, y otra interna de color gris oscuro donde destaca además la presencia de goetita.

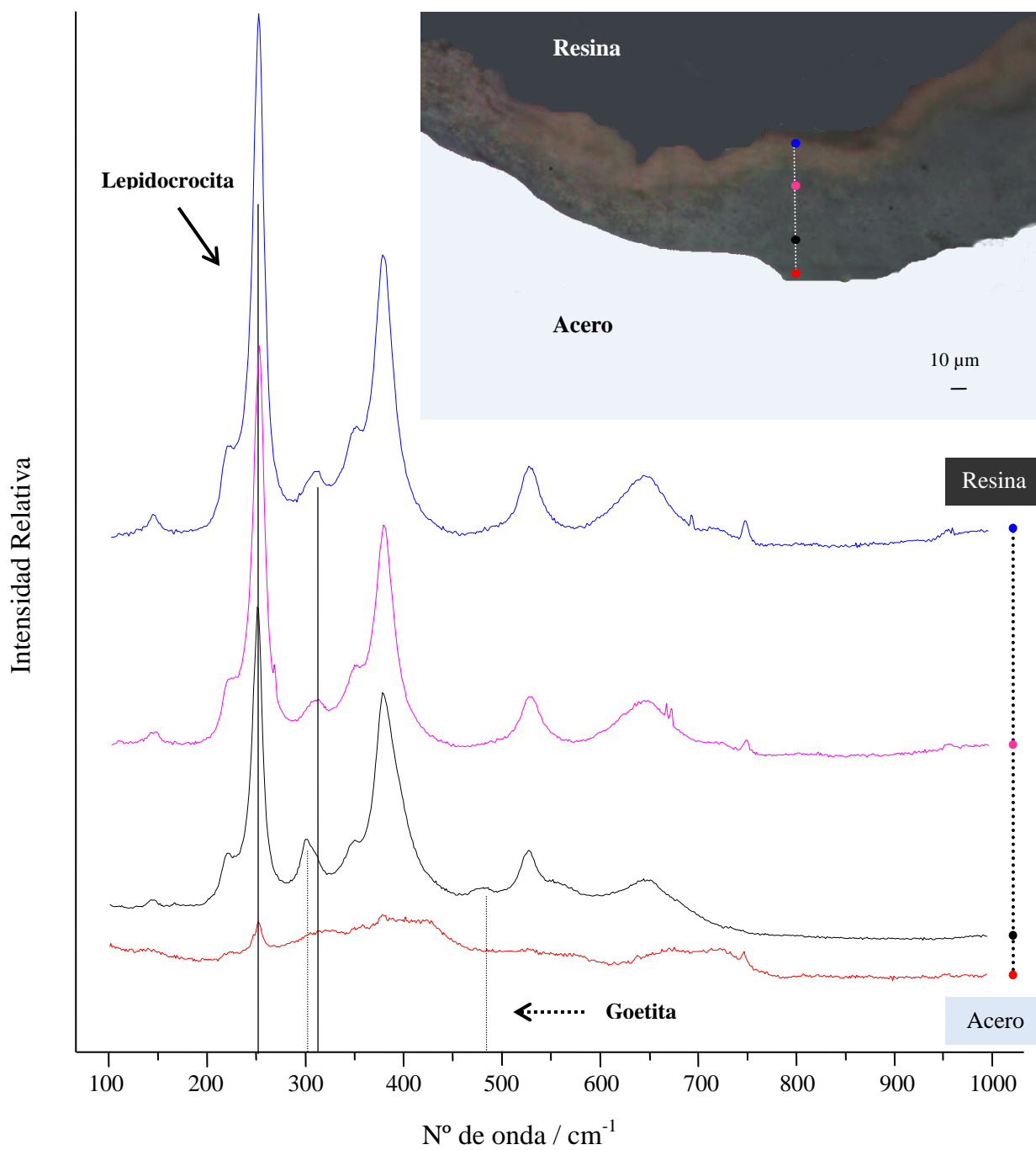


Figura 50: Espectros Raman de la herrumbre formada en la atmósfera de Madrid sobre el acero de menor contenido aleante (0,29 % Cu) fabricado

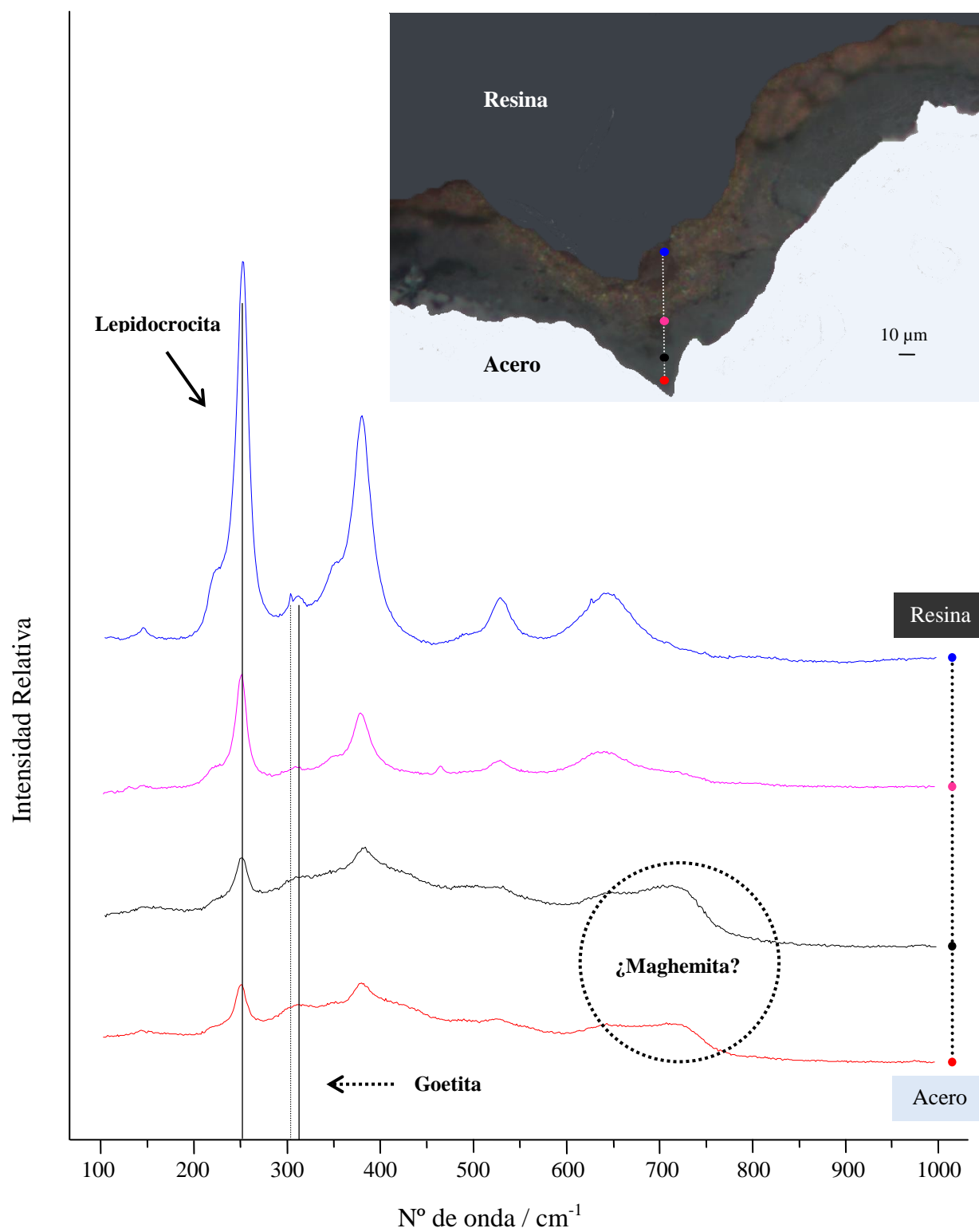


Figura 51: Espectros Raman de la herrumbre formada en la atmósfera de Madrid sobre el acero que posee 0,28 % Cu y 2,83 % Ni en su composición

Los productos de corrosión de la capa interna muestran espectros Raman más amorfos cuanto mayor es la proximidad al sustrato de acero. Los picos están por tanto menos definidos, es decir, son más anchos, lo que dificulta la identificación de las fases e indica que los productos de corrosión son de baja cristalinidad. Sin embargo, es posible la identificación de una mezcla de lepidocrocita (mayoritaria) y goetita (minoritaria) en la zona más interna de la herrumbre para ambos aceros. En general consiste en un espectro de la fase lepidocrocita fácilmente identificable en el que aparece un pico a 300 cm^{-1} asociado a la fase goetita. Por otro lado, parece intuirse la presencia de maghemita en la zona más interna de la herrumbre debido al pico existente próximo a 718 cm^{-1} , que no posee la fase magnetita.

b. Atmósferas industriales

Las Figuras 52 y 53 muestran respectivamente los espectros Raman a lo largo de una línea de barrido que recorre todo el espesor de la herrumbre de dos aceros, 0,29 % Cu (acero 1) y 0,28 % Cu, 2,83 % Ni (acero 6), expuestos a la atmósfera industrial ligera de Avilés.

La herrumbre que se ha formado sobre ambos aceros está estructurada en dos capas, una externa de color naranja, muy bien edificada sobre el acero 1, 0,29 % Cu, y una capa interna de color gris. Los productos de corrosión existentes en la capa externa consisten básicamente en lepidocrocita, mientras que la fase goetita predomina en la capa interna. No obstante, es de destacar el mayor grado de mezcla de esta fase, junto con lepidocrocita, en la capa interna de la herrumbre para el acero de menor contenido aleante.

Por último, al igual que ocurría en los productos de corrosión formados en la atmósfera urbana de Madrid, aparece un pico próximo a 718 cm^{-1} en la capa interna de la herrumbre que podría atribuirse a la presencia de maghemita.

Sin ánimo de ser redundantes se ha decidido mostrar únicamente los resultados de la atmósfera de Avilés como ambiente representativo de las atmósferas industriales. No obstante queremos destacar de los resultados obtenidos en la atmósfera de Kopisty, el mayor grado de cristalinidad mostrado por los oxihidróxidos existentes en ambas capas de la herrumbre formada sobre el acero con menor contenido aleante, 0,29 % Cu (acero 1). Esto no es extraño en el caso de la

lepidocrocita, puesto que ya había sido observada de manera semejante en herrumbres anteriores, sin embargo, es especialmente destacable en el caso de la fase goetita.

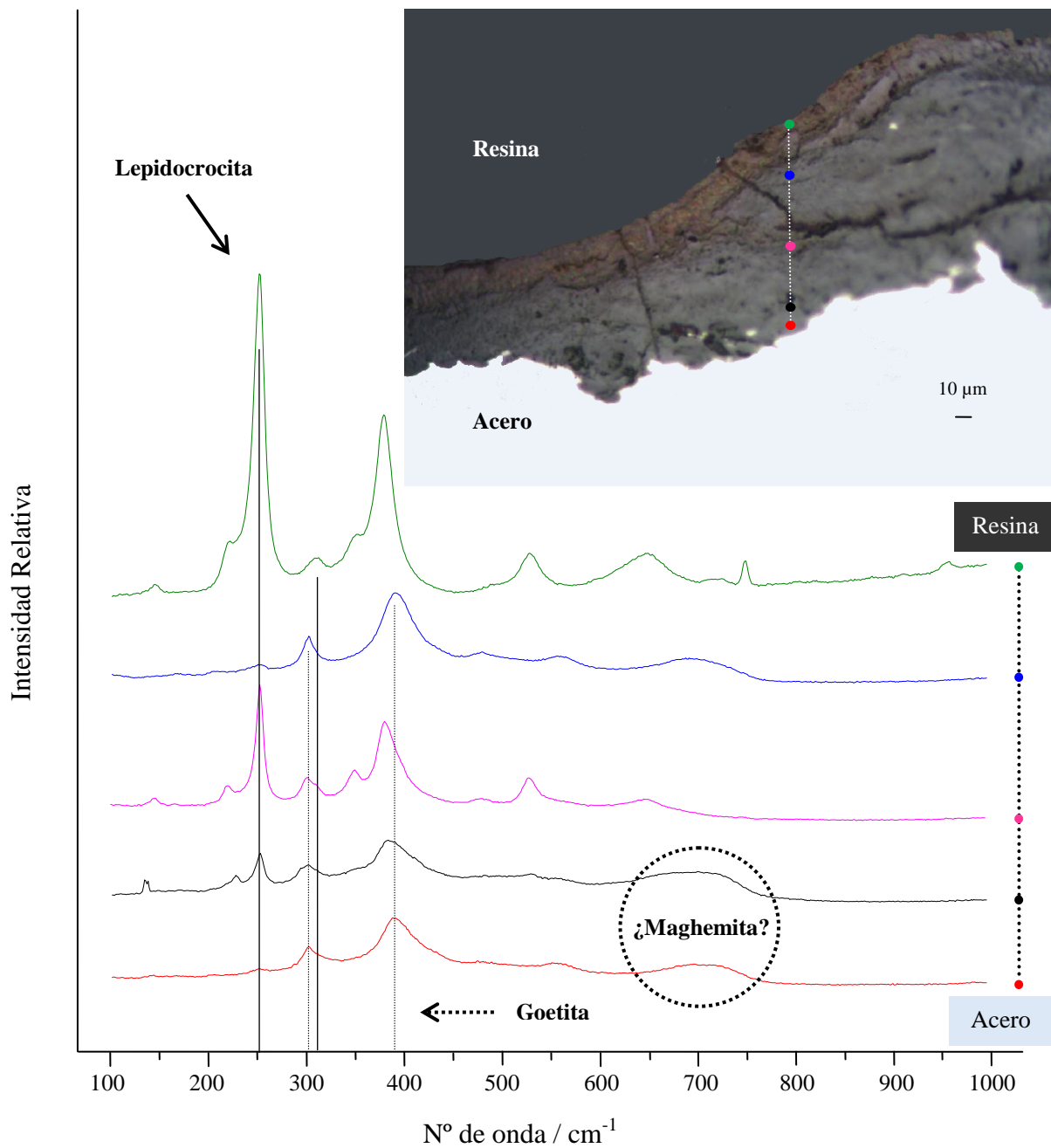


Figura 52: Espectros Raman de la herrumbre formada en la atmósfera industrial de Avilés sobre el acero de menor contenido aleante, 0,29 % Cu

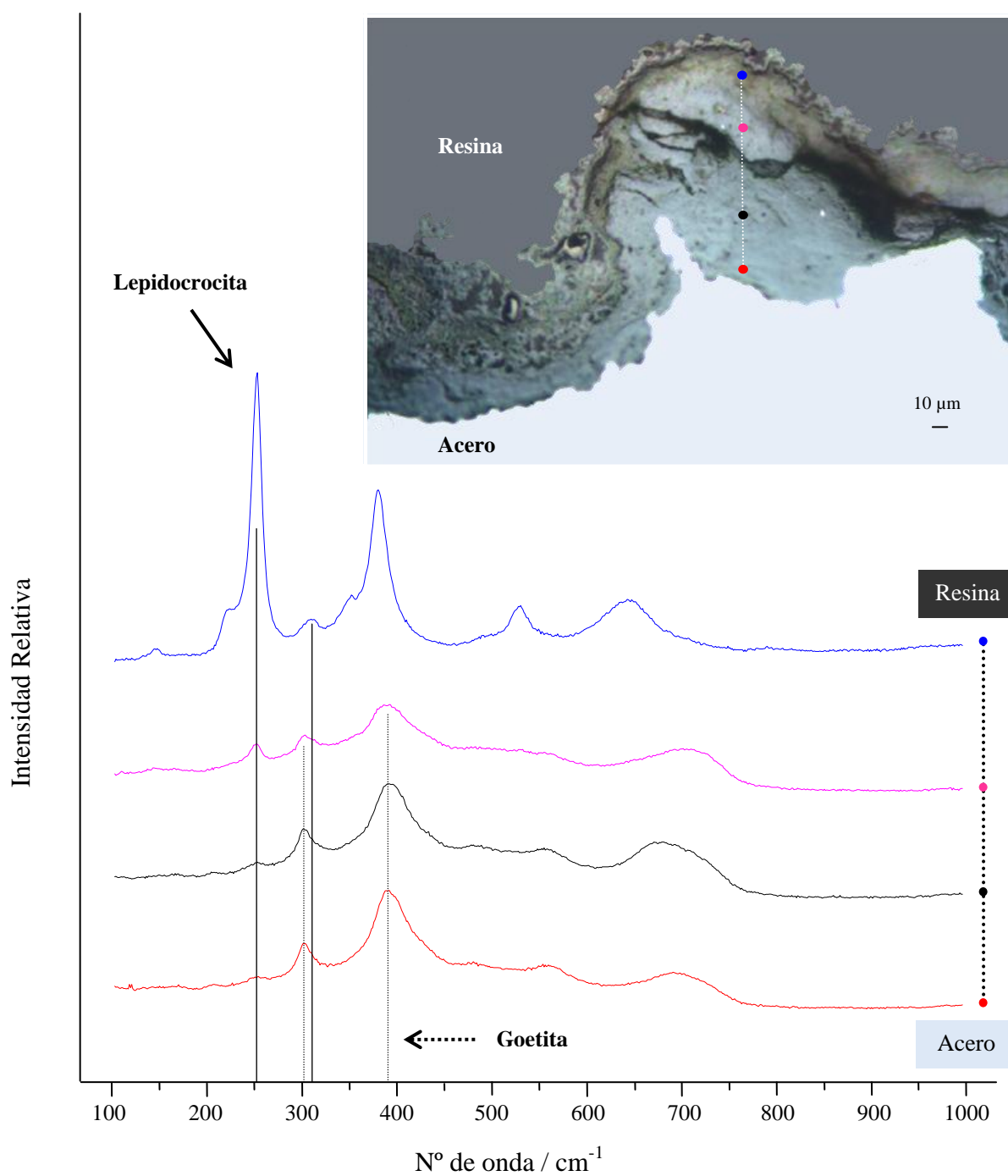


Figura 53: Espectros Raman de la herrumbre formada en la atmósfera industrial de Avilés sobre el acero que posee un 3 % Ni en su composición

c. Atmósferas marinas

Las Figuras 54 y 55 muestran respectivamente los espectros Raman a lo largo de una línea de barrido que recorre todo el espesor de la capa de herrumbre de dos aceros, 0,29 % Cu y 0,28 % Cu, 2,83 % Ni, expuestos a la atmósfera marina moderada de Cabo Vilano 30.

La herrumbre sobre ambos aceros está nuevamente estructurada en dos capas, una interna de color gris oscuro, rica en goetita, y otra externa de color anaranjado asociada a la lepidocrocita. Es de destacar lo bien formadas y estructuradas que se encuentran ambas capas, especialmente en el acero que posee 0,29 % Cu, donde es incluso posible apreciar dos etapas de crecimiento de la capa externa de lepidocrocita. Ésta se encuentra perfectamente dividida en dos subcapas correspondientes a diferentes periodos de formación.

Es obvio que la estructuración de las capas, así como su composición, es independiente del contenido aleante de los aceros estudiados. Sin embargo, el acero con 0,28 % Cu y 2,83 % Ni presenta en la capa interna un aumento en la intensidad y definición del espectro asociado a la goetita a medida que nos alejamos del sustrato de acero. Esto indica posiblemente que la fase goetita presenta un menor grado de cristalinidad cuanto más próxima se encuentra del sustrato de acero. Por otro lado, el espectro obtenido de la fase goetita en función de la distancia al sustrato metálico para el acero con 0,29 % Cu, no muestra tan claramente la tendencia anterior. Presenta una alternancia en la definición del espectro asociado a la goetita, es decir, diferentes grados de cristalización, correspondiendo las zonas pobremente cristalizadas con las regiones de color gris más oscuro.

Por último, del mismo modo que ha sido apreciado en la herrumbre de otras atmósferas anteriormente, es posible intuir la presencia de maghemita en la capa interna de la herrumbre, dada la presencia del máximo a 718 cm^{-1} , más fácilmente apreciable en el acero con 0,28 % Cu y 2,83 % Ni.

Las capas de ambos aceros han sido caracterizadas también a través de microscopía electrónica de barrido. La Figura 56 muestra las fotografías tomadas a diferentes aumentos, desde 300 a 5000. Se aprecia con relativa facilidad la estructuración de las capas observadas por espectroscopía Raman. La capa externa presenta una morfología acicular, tipo floreada,

correspondiente a la fase lepidocrocita, mientras que la capa interna es mucho más compacta y de difícil identificación. Por otro lado, se observan las diferentes etapas de crecimiento de la fase lepidocrocita en ambos aceros, que fueron únicamente intuitidas para el acero con 0,29 % Cu por espectroscopía Raman. Esto parece indicar que la propia herrumbre interviene en el proceso electroquímico de corrosión, de tal forma que los nuevos productos de corrosión van creciendo sobre la capa externa de la herrumbre y no en la intercara metal/herrumbre [130].

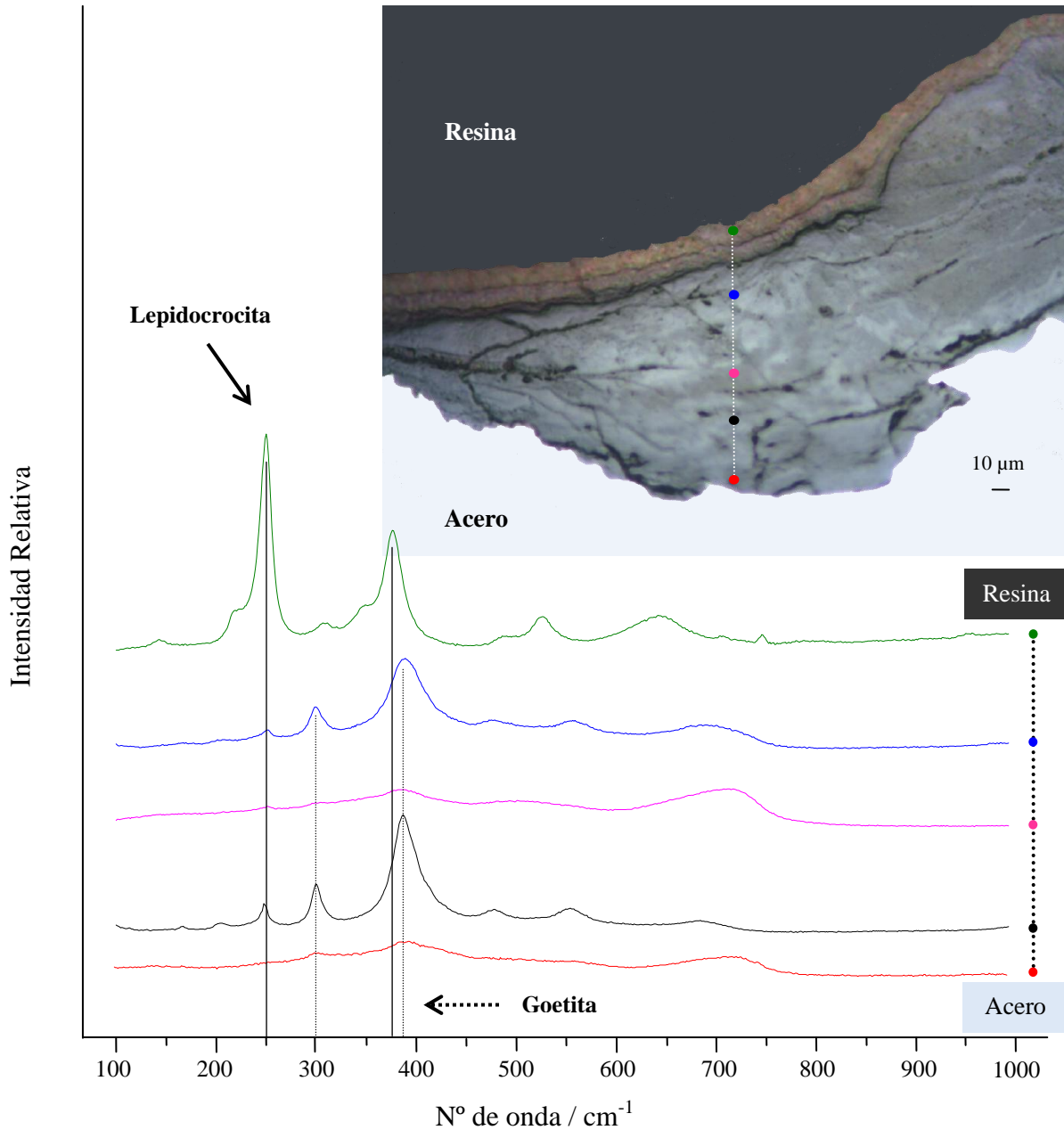


Figura 54: Espectros Raman de la herrumbre formada en la atmósfera marina moderada de Cabo Vilano 30 sobre el acero de menor contenido aleante (0,29 % Cu)

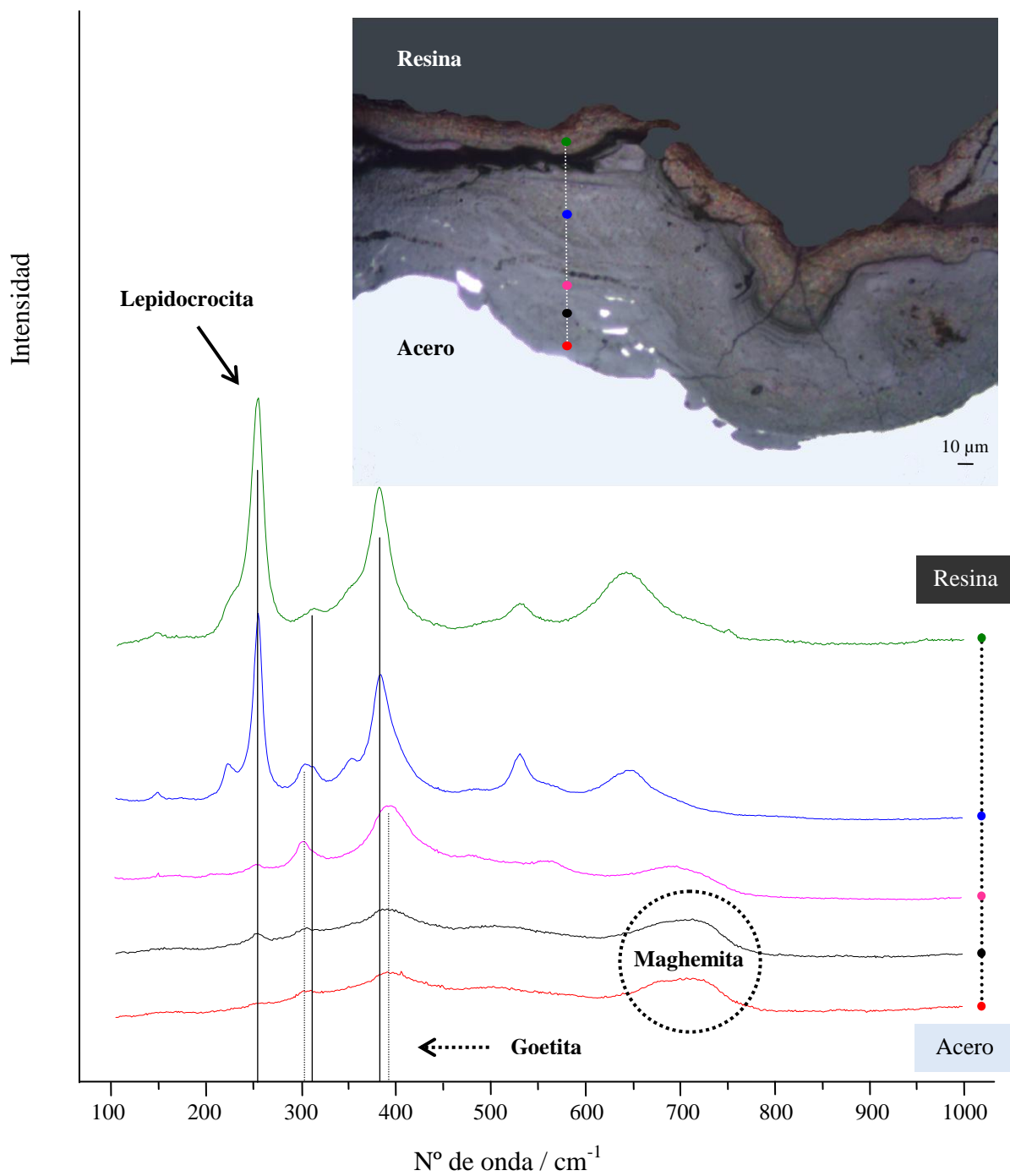
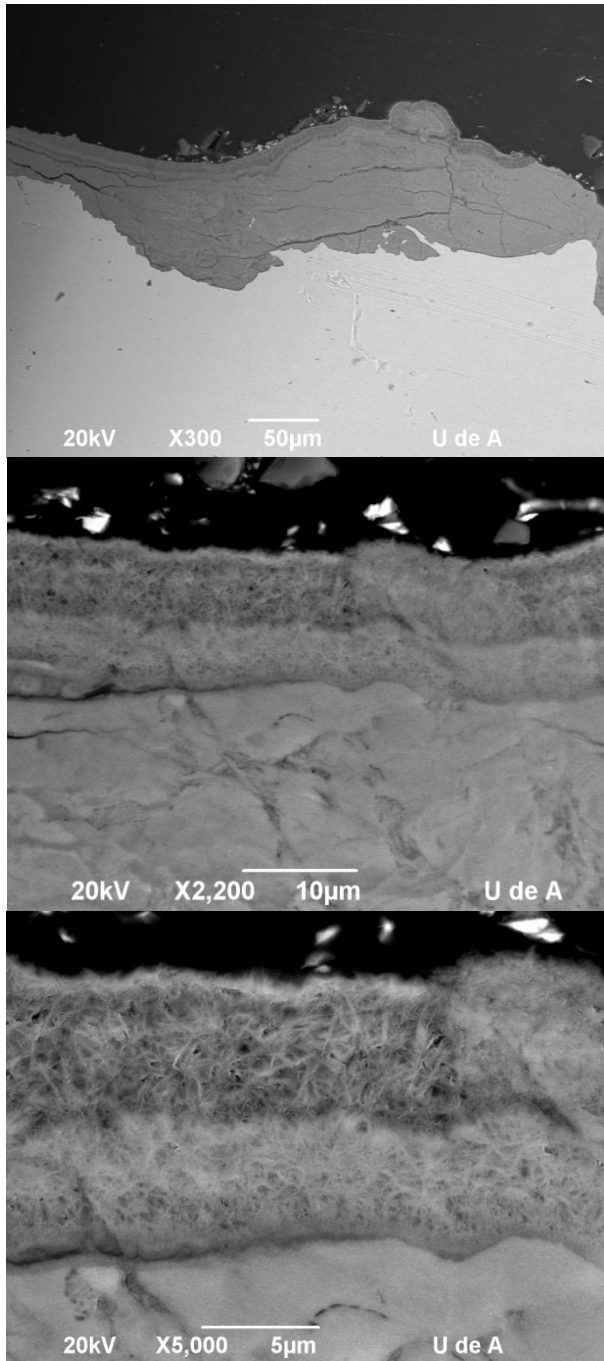


Figura 55: Espectros Raman de la herrumbre formada en la atmósfera marina moderada de Cabo Vilano 30 sobre el acero que posee 0,28 % Cu y 2,83 % Ni

Acero 1 - 0,29 %Cu



Acero 6 - 0,28 %Cu, 2,83 %Ni

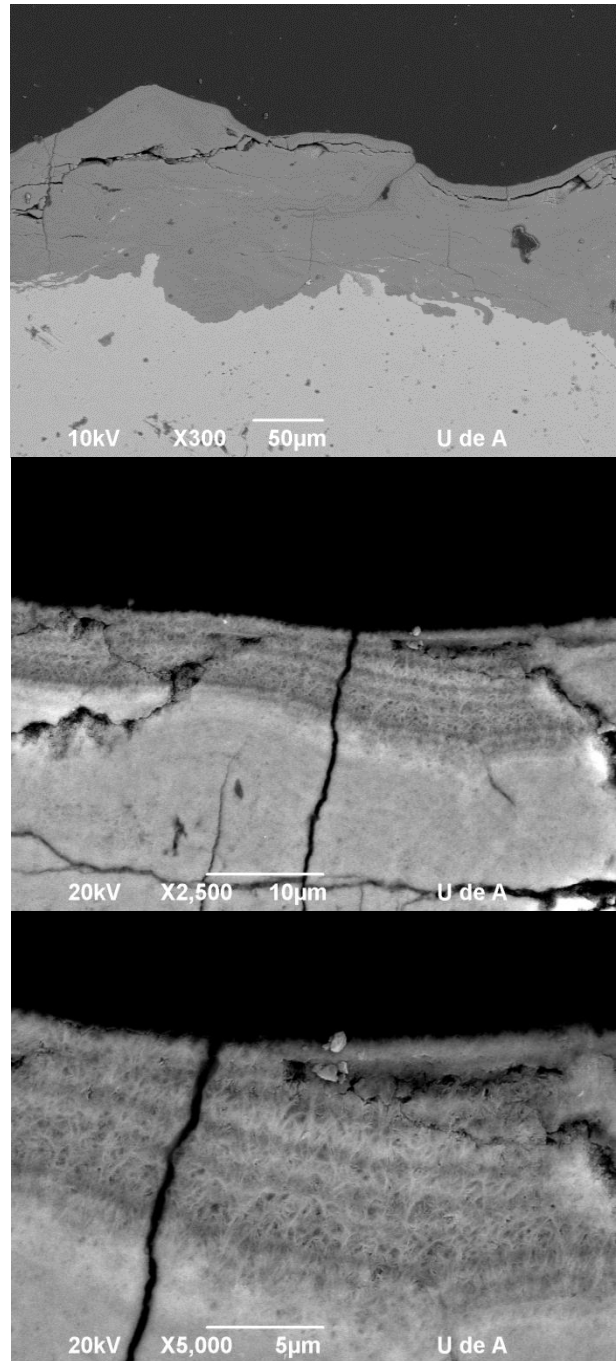


Figura 56: Fotografías obtenidas a diferentes aumentos para los aceros expuestos al ambiente marino moderado de Cabo Vilano 30

4.2.3 Características electroquímicas del sistema acero/capa de herrumbre

Las Figuras 57 y 58 muestran los diagramas de impedancia de Nyquist obtenidos mediante EIE, de los distintos aceros provistos de la capa de herrumbre formada en las diferentes atmósferas después de 1 h y 24 h de inmersión en 0,01 M Na_2SO_4 .

La herrumbre generada durante la corrosión atmosférica del acero, actúa como una barrera porosa que participa en el proceso electroquímico dificultando el movimiento de iones a su través (polarización por resistencia), así como entorpeciendo el acceso de oxígeno a las zonas catódicas (polarización catódica). El efecto barrera que ejerce la herrumbre estará afectado por el espesor y grado de compacidad de la misma.

Las Tablas 26 y 27 detallan las diferentes resistencias de las herrumbres. Éstas han sido calculadas a partir del semicírculo obtenido a altas frecuencias y se han normalizado teniendo en cuenta el espesor de la capa de herrumbre obtenido por pérdida de masa en los ensayos atmosféricos. A efectos de cálculo, es necesario comentar que al haberse utilizado una celda electroquímica constituida por dos electrodos herrumbrados, el espesor de la capa de herrumbre a tener en cuenta es el doble del obtenido en los ensayos atmosféricos.

Las resistencias normalizadas obtenidas después de 1 h de inmersión no son muy distintas para las diferentes composiciones de acero y condiciones de exposición atmosférica, aunque quizás existe una cierta tendencia a una mayor resistencia de la herrumbre en el caso de los aceros 4 a 6, con Ni (1-3 %), que sin embargo no siempre se observa en el acero 14 también de alto contenido en Ni. Esto podría indicar un mayor grado de compacidad de la herrumbre formada sobre los aceros con mayor resistencia normalizada, ya que el efecto del espesor de la herrumbre se ha tenido en cuenta al normalizar la resistencia. Es probable que el tiempo de exposición no haya sido suficiente para estabilizar las capas de herrumbre y establecer diferencias entre ellas.

Por otro lado, el aumento del tiempo de inmersión, 24 h, ha disminuido notablemente las resistencias normalizadas de la herrumbre. Esto confirma las bajas propiedades protectoras de los aceros patinables en condiciones de inmersión, comportándose de igual forma a como lo haría un acero al carbono [131].

Las resistencias normalizadas obtenidas después de 24 h de inmersión nos permiten observar con mayor claridad las siguientes tendencias:

- a) Los aceros aleados con Ni (aceros 4-6 y 14) presentan mayores resistencias normalizadas en la mayoría de los ambientes de exposición.
- b) Es de destacar las más elevadas resistencias de las capas de herrumbre obtenidas en la atmósfera industrial de Kopisty. Las herrumbres formadas en esta atmósfera de alto contenido en SO₂ (14,2 mg/(m²d), deben ser más compactas que las formadas en los restantes ambientes.
- c) En general, cuanto mayor es la corrosividad de la atmósfera del lugar de exposición mayor es la resistencia normalizada.
- d) En cuanto a las herrumbres formadas en las dos atmósferas marinas de Cabo Vilano, se observan importantes diferencias entre ellas. Las herrumbres formadas en Cabo Vilano 30 muestran, después de Kopisty, los mayores valores de resistencia normalizada. Se aprecia, asimismo, cómo la resistencia normalizada de la herrumbre aumenta progresivamente a medida que lo hace el contenido en Ni en la composición del acero. En cambio, la presencia de Cr o de un mayor porcentaje en Cu en el acero no modificó la resistencia de la herrumbre normalizada.
- e) La alta salinidad de la atmósfera marina de Cabo Vilano 75, en cambio, parece haber sido excesiva para consolidar una capa de herrumbre protectora. No obstante, probablemente se requieran mayores tiempos de exposición atmosférica (envejecimiento) para confirmar estas primeras tendencias observadas.

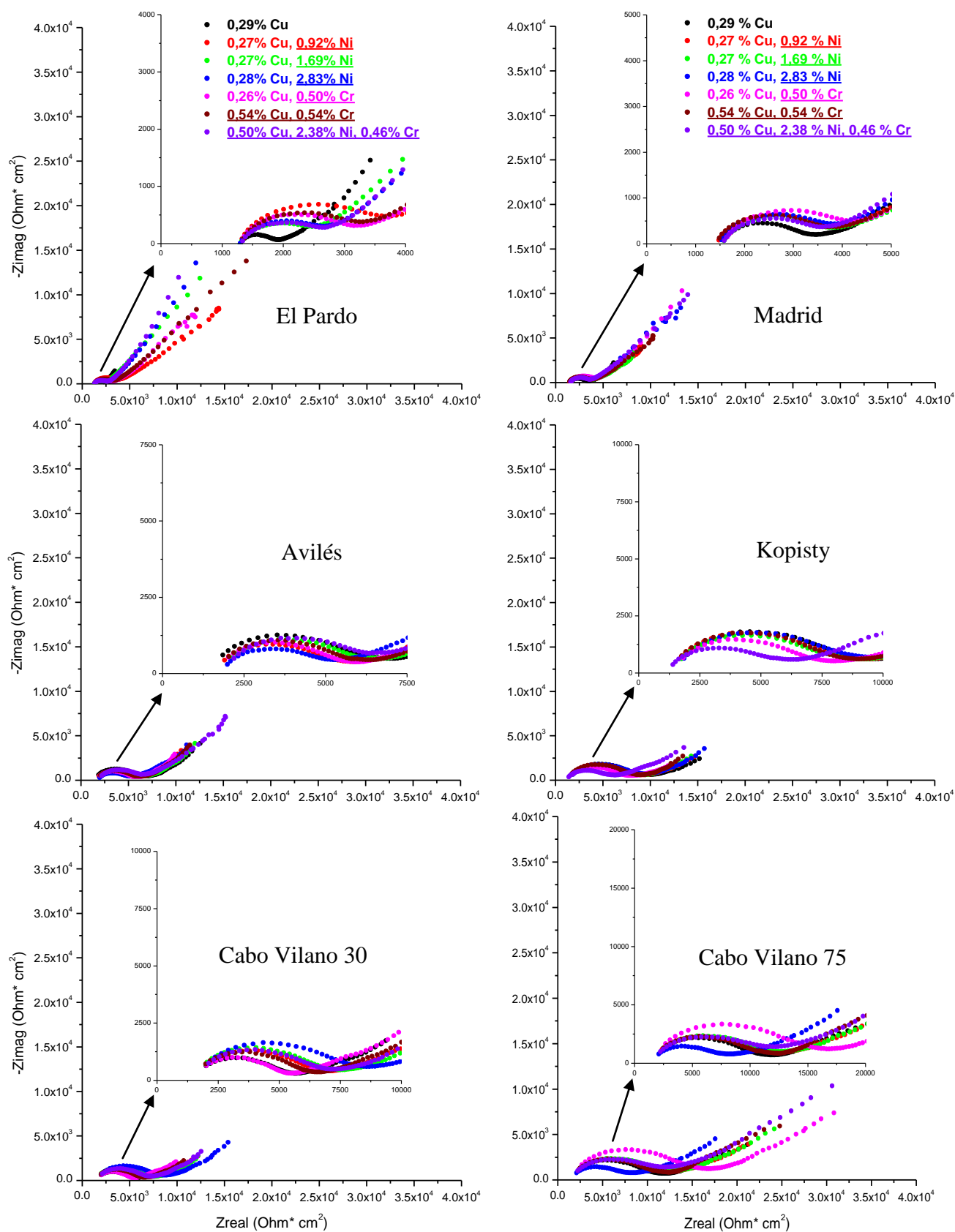


Figura 57: Diagramas EIE de los diferentes aceros expuestos en las 6 atmósferas, tras 1 h de inmersión en 0,01 M Na₂SO₄

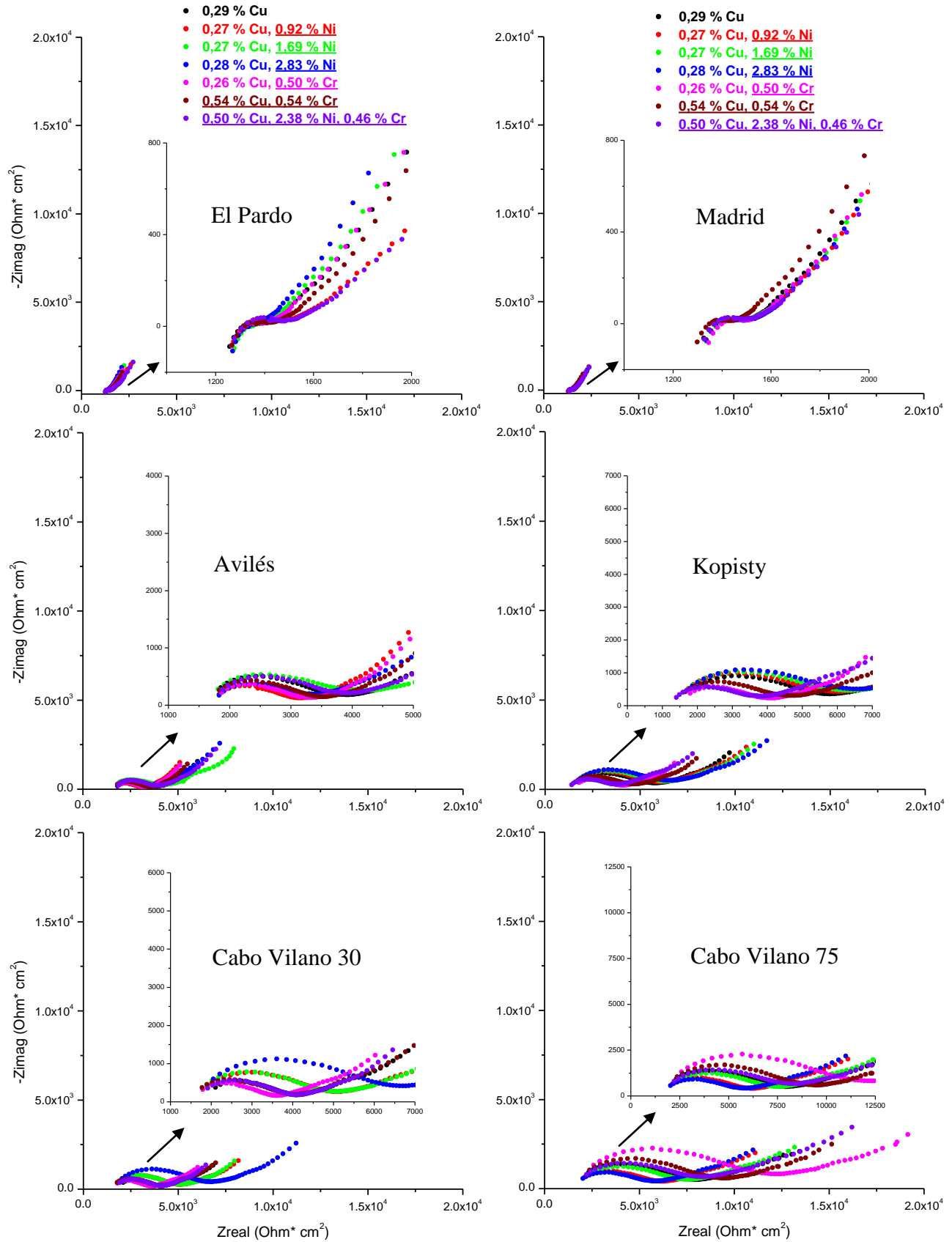


Figura 58: Diagramas EIE de los diferentes aceros expuestos en las 6 atmósferas, tras 24 h de inmersión en 0,01 M Na₂SO₄

Tabla 26: Resistencia de la herrumbre normalizada, Rh/e ($\Omega \times cm^2 \times \mu m^{-1}$), tras 1 h de inmersión en Na₂SO₄ de los diferentes aceros después de un año de exposición en las atmósferas empleadas

| Acero | Composición | | | Atmósferas | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------------|------|---------|------------|------------|--------------|------------|-----------|------------|---------|------------|----|-----------|-----|-----------|
| | | | | Rural | Urbana | Industriales | | | | Marinas | | | | | |
| | Avilés | | Kopisty | | | Cabo Vilano | | | | | | | | | |
| | % Cu | % Ni | % Cr | | | | | | | 30 | 75 | | | | |
| 1 | 0,29 | 0,12 | 0,08 | 33 | 82 | 97 | 143 | 52 | 84 | | | | | | |
| 4 | 0,27 | 0,92 | 0,07 | 161 | 125 | 82 | 145 | 76 | 100 | | | | | | |
| 5 | 0,27 | 1,69 | 0,07 | 85 | 118 | 128 | 133 | 103 | 88 | 158 | 159 | 94 | 95 | 110 | 94 |
| 6 | 0,28 | 2,83 | 0,08 | 109 | 145 | 79 | 174 | 114 | 72 | | | | | | |
| 7 | 0,26 | 0,12 | 0,50 | 98 | 123 | 76 | 113 | 53 | 135 | | | | | | |
| 11 | 0,54 | 0,11 | 0,54 | 94 | 100 | 83 | 132 | 66 | 97 | | | | | | |
| 14 | 0,50 | 2,38 | 0,46 | 83 | 115 | 97 | 106 | 92 | 107 | | | | | | |
| Promedio | | | | 95 | 117 | 88 | 139 | 78 | 101 | | | | | | |

Rh, resistencia de la herrumbre en $\Omega \times cm^2$
e, espesor de la herrumbre en μm

Tabla 27: Resistencia de la herrumbre normalizada, Rh/e ($\Omega \times cm^2 \times \mu m^{-1}$), tras 24 h de inmersión en Na₂SO₄ de los diferentes aceros después de un año de exposición en las atmósferas empleadas

| Acero | Composición | | | Atmósferas | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------------|------|------|--------------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|-----|-----------|----|-----------|----|-----------|
| | | | | Rural | | | | Urbanas | | | | | | | |
| | | | | Industriales | | | | Marinas | | | | | | | |
| | % Cu | % Ni | % Cr | Avilés | | Kopisty | | Cabo Vilano | | | | | | | |
| | | | | | | | | 30 | 75 | | | | | | |
| 1 | 0,29 | 0,12 | 0,08 | 7 | 8 | 38 | 72 | 28 | 52 | | | | | | |
| 4 | 0,27 | 0,92 | 0,07 | 13 | 10 | 27 | 145 | 49 | 41 | | | | | | |
| 5 | 0,27 | 1,69 | 0,07 | 6 | 11 | 10 | 11 | 54 | 39 | 158 | 98 | 54 | 62 | 56 | 47 |
| 6 | 0,28 | 2,83 | 0,08 | 15 | 12 | 37 | 174 | 83 | 45 | | | | | | |
| 7 | 0,26 | 0,12 | 0,50 | 7 | 7 | 28 | 42 | 28 | 92 | | | | | | |
| 11 | 0,54 | 0,11 | 0,54 | 8 | 7 | 33 | 57 | 33 | 69 | | | | | | |
| 14 | 0,50 | 2,38 | 0,46 | 15 | 11 | 48 | 53 | 40 | 66 | | | | | | |
| Promedio | | | | 10 | 9 | 38 | 74 | 45 | 60 | | | | | | |

Rh, resistencia de la herrumbre en $\Omega \times cm^2$
 e, espesor de la herrumbre en μm

4.3 Ensayos de laboratorio

4.3.1 Ensayo humectación/secado Cebelcor

4.3.1.1 Pérdida de masa

La Tabla 28 (numéricamente) y la Figura 59 (gráficamente, mediante diagrama de columnas) muestran las pérdidas de masa (corrosión) de los distintos aceros después de 30 días de exposición en el ensayo Cebelcor en las diferentes atmósferas simuladas.

Tabla 28: Pérdidas de masa (corrosión) de los distintos aceros tras 30 días de ensayo Cebelcor en las diferentes atmósferas simuladas

| Acero | Principales elementos aleantes | | | Corrosión (μm) | | | | |
|-------|--------------------------------|------|------|-----------------------------|--------|------------|--------------|---------------|
| | | | | Tipo de atmósfera simulada | | | | |
| | % Cu | % Ni | % Cr | Rural | Urbana | Industrial | Marina suave | Marina severa |
| 1 | 0,29 | 0,12 | 0,08 | 2,50 | 17,56 | 19,50 | 29,55 | 86,52 |
| 4 | 0,27 | 0,92 | 0,07 | 2,06 | 14,31 | 15,67 | 18,13 | 80,23 |
| 5 | 0,27 | 1,69 | 0,07 | 1,95 | 16,06 | 16,58 | 19,57 | 72,06 |
| 6 | 0,28 | 2,83 | 0,08 | 1,63 | 15,60 | 15,31 | 20,12 | 67,28 |
| 7 | 0,26 | 0,12 | 0,50 | 2,08 | 20,62 | 21,25 | 29,79 | 103,66 |
| 11 | 0,54 | 0,11 | 0,54 | 1,92 | 17,43 | 19,05 | 23,46 | 88,00 |
| 14 | 0,50 | 2,38 | 0,46 | 1,69 | 18,70 | 18,59 | 22,85 | 68,24 |

Por lo general, las menores pérdidas de masa las presentan los aceros que poseen Ni en su composición (Aceros 4, 5, 6 y 14), en tanto que la mayor corrosión corresponde al acero 7 (0,26 % Cu, 0,50 % Cr). La adición de un 0,5 % Cr al acero 1 o acero al cobre (0,29 % Cu) no mejora la resistencia a la corrosión, más bien lo contrario. Las pérdidas de masa experimentadas en función de los ambientes simulados, siguen el siguiente orden creciente, aumentando notablemente con la agresividad de la solución salina:

Rural << Urbana \leq Industrial < Marina suave << Marina severa

1 - 0,29 % Cu

4 - 0,27 % Cu, 0,92 % Ni

5 - 0,27 % Cu, 1,69 % Ni

6 - 0,28 % Cu, 2,83 % Ni

7 - 0,26 % Cu, 0,50 % Cr

11 - 0,54 % Cu, 0,54 % Cr

14 - 0,50 % Cu, 2,83 % Ni, 0,46 % Cr

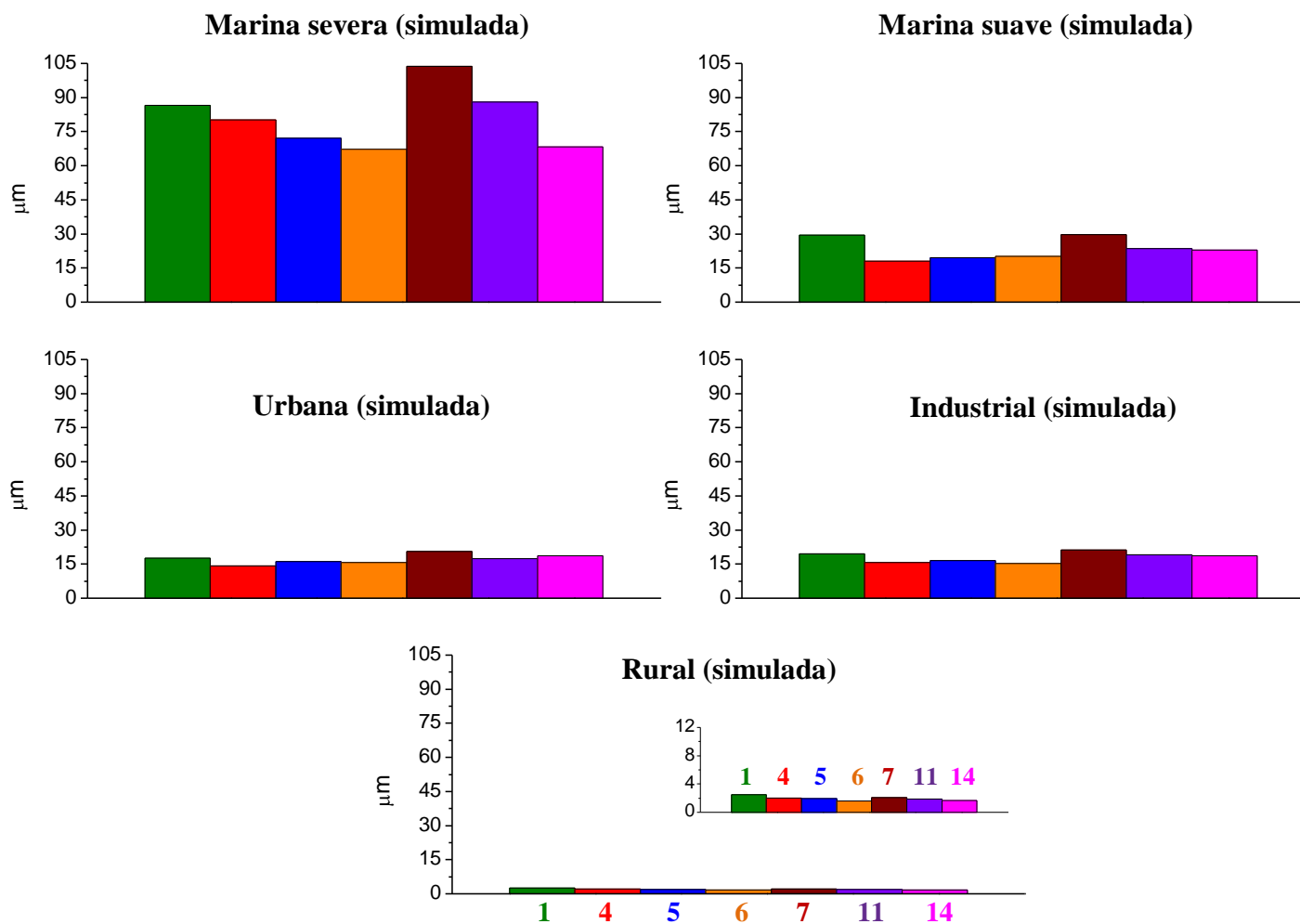


Figura 59: Pérdidas de masa (corrosión) de los distintos aceros tras 30 días de ensayo Cebelcor en las diferentes atmósferas simuladas

4.3.1.2 Velocidad de corrosión

La Figura 60 presenta la evolución de la velocidad de corrosión con el tiempo de exposición para los distintos aceros ensayados en las diferentes atmósferas simuladas.

Todos los aceros disminuyen su velocidad de corrosión a medida que aumenta el tiempo de exposición, llegando por lo general a estabilizarse (estado estacionario) a los 20 días de ensayo. La velocidad de corrosión es máxima en las etapas iniciales de exposición donde la superficie del acero entra en contacto con el medio húmedo. A continuación, el acero comienza a oxidarse, formándose productos de corrosión sobre su superficie que van edificando la capa de herrumbre. Ésta, dificulta la difusión del oxígeno a las zonas catódicas por efecto barrera, dando lugar a una disminución progresiva de la velocidad de corrosión con el tiempo de exposición.

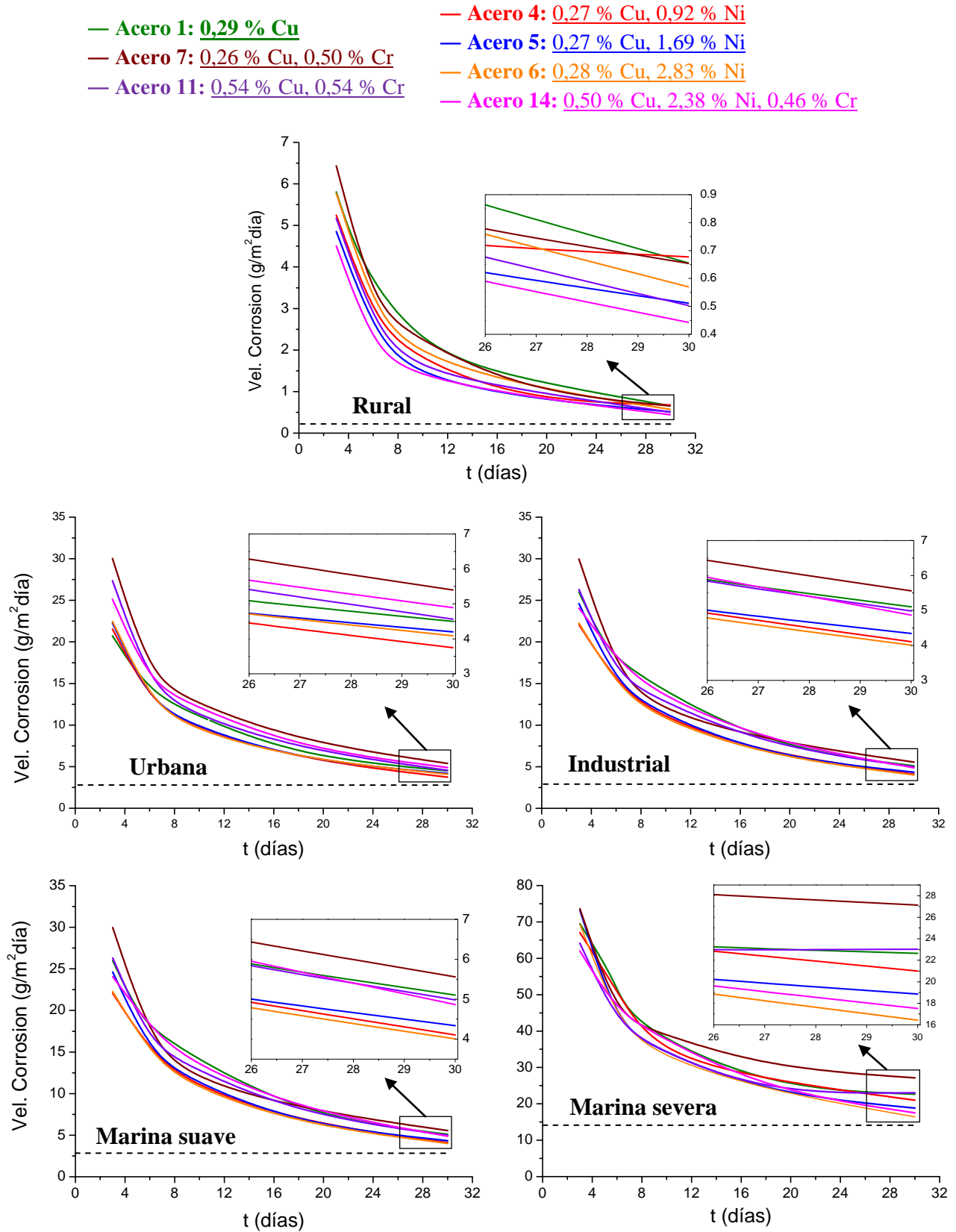


Figura 60: Variación de la velocidad de corrosión de los distintos aceros con el tiempo de exposición en el ensayo Cebelcor y en las distintas soluciones simuladas de atmósferas simuladas

4.3.1.3 Aspecto de las capas de herrumbre formadas

Las capas de herrumbre adquieren tonalidades más oscuras conforme se incrementa el contenido de Ni en la aleación, del mismo modo que ocurría en los ensayos naturales.

Las tonalidades más claras (color anaranjado) las presenta el acero 1, acero al cobre (0,29 % Cu). La Figura 61 muestra el aspecto visual que presenta el acero al cobre (0,29 % Cu) y el acero 6, con mayor contenido en Ni (0,28 % Cu, 2,83 % Ni), después del ensayo Cebelcor en las distintas atmósferas simuladas.

En el ensayo en agua destilada (simulación de atmósfera rural), la baja conductividad del agua, $2,77 \mu\text{S cm}^{-1}$, hace que el medio sea bastante resistivo, apreciándose zonas sin corroer en la superficie del acero transcurridos los 30 días de ensayo.

La herrumbre formada en los diferentes aceros expuestos a las atmósferas simuladas rural, urbana e industrial, presentan una textura suave o lisa, en tanto que en las atmósferas simuladas marinas las texturas son más rugosas, especialmente en la atmósfera marina severa.

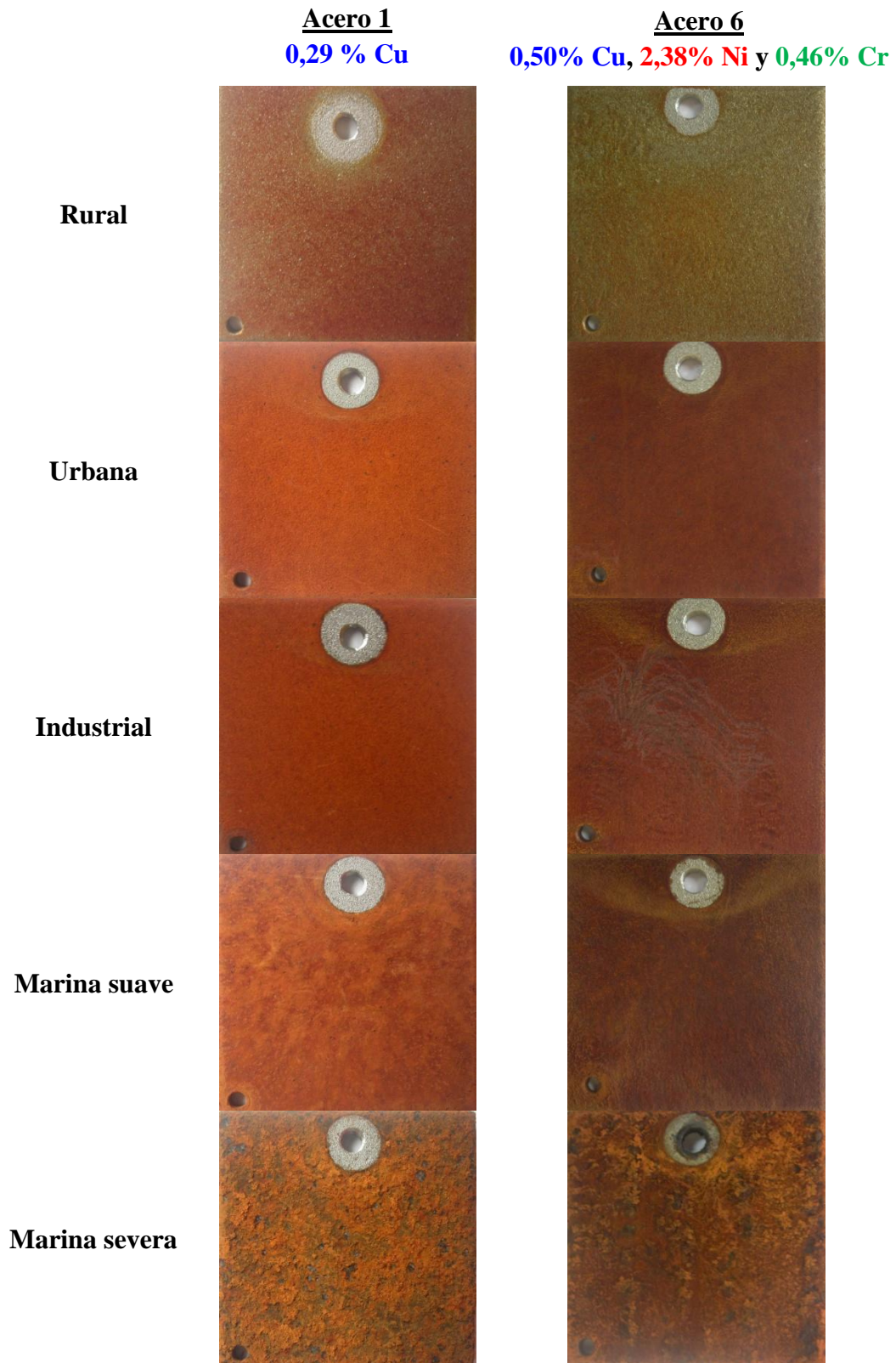


Figura 61: Aspecto visual que presentaban los aceros 1 (0,29 % Cu) y 6 (0,28 % Cu, 2,83 % Ni) tras 30 días de exposición en las distintas atmósferas simuladas

4.3.1.4 Evolución del potencial de corrosión (E_{corr}) con el tiempo de ensayo

El criterio que nos permite estimar el carácter protector de una capa de herrumbre formada sobre acero viene determinado por el rango de pasividad que predice el diagrama de Pourbaix para el sistema Fe/H₂O a 25 °C de temperatura. La Figura 62 reproduce el diagrama de Pourbaix para este sistema.

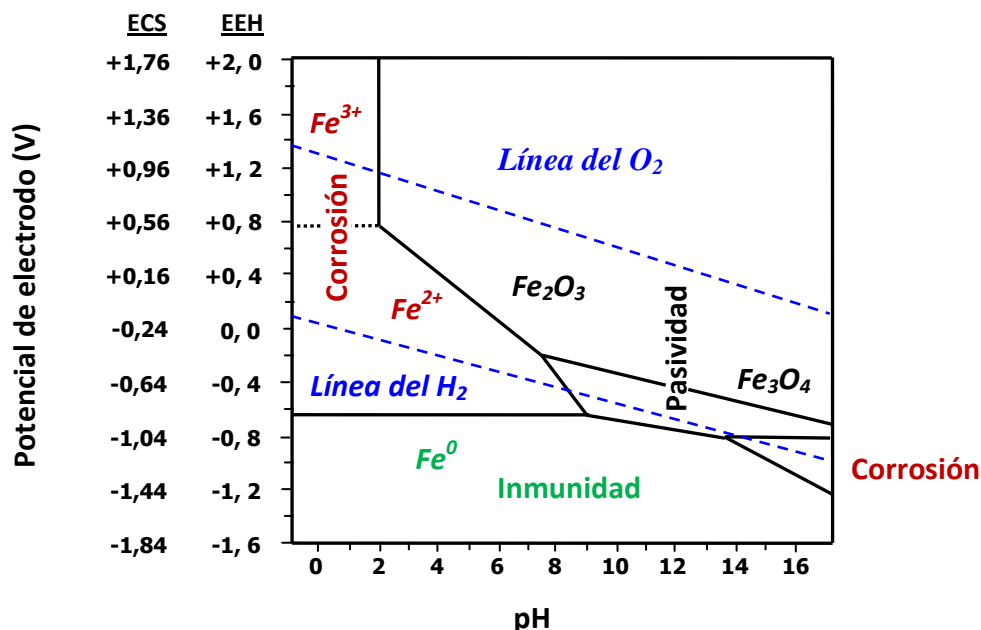
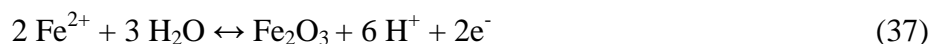


Figura 62: Diagrama de Pourbaix del sistema Hierro/H₂O a 25 °C

Como puede observarse, el campo de pasividad del hierro está ligado a la estabilidad termodinámica de productos de corrosión como, Fe₃O₄ (s) o Fe₂O₃ (s). Sin embargo, a pH neutro e incluso ácido, es únicamente la formación de Fe₂O₃ (s) la que produce el estado pasivo del hierro desde el punto de vista termodinámico.

El pH de las disoluciones utilizadas en los diferentes ambientes simulados apenas modifican el pH del agua destilada, 5,7. NaHSO₃ es ligeramente ácido y se encuentra en muy baja concentración en los ambientes urbano e industrial, mientras que el NaCl es una sal procedente de un ácido y base fuerte que no altera el pH del agua destilada en los ambientes marinos. Por tanto, es posible conocer por medio de la siguiente reacción electroquímica (37) el potencial

termodinámico a partir del cual está favorecida la formación de Fe_2O_3 (s) en esas condiciones [132].



$$E = 0,728 - 0,1773 \text{ pH} - 0,059 \log [\text{Fe}^{2+}] \text{ (V vs EEH)} \quad (38)$$

Suponiendo una concentración 10^{-6} M de Fe^{2+} dentro del rango de pasividad, podemos calcular a partir de la ecuación (42) el potencial mínimo necesario para que el hierro se encuentre en estado pásivo y forme Fe_2O_3 (s) sobre su superficie.

Una vez realizado el cálculo, a pH 5,7 se requiere un potencial superior a -170 mV vs ECS (electrodo de calomelanos saturado) para que se inicie la formación de Fe_2O_3 (s). Sin embargo, que se produzca la formación de herrumbre no implica que ésta sea protectora, en un trabajo realizado por M. Pourbaix con un dispositivo similar (ensayo Cebelcor) y combinando datos de velocidad de corrosión con potenciales de electrodo del acero, estimó que una herrumbre puede actuar de forma protectora si el potencial de electrodo alcanza 200 mV vs ECS [14, 133].

Atendiendo al criterio de Pourbaix, vamos a mostrar los resultados obtenidos en las diferentes atmósferas simuladas:

Atmósfera rural (simulada)

La Figura 63 muestra la evolución del potencial a circuito abierto en el ensayo Cebelcor para los distintos aceros, incluyendo acero al carbono como referencia, en el ambiente rural simulado.

Todos los aceros patinables ensayados (convencionales y avanzados) han alcanzado con el tiempo exposición, potenciales superiores a 200 mV_{ECS}, con lo que puede considerarse que se han formado capas protectoras de herrumbre. Contrariamente, el acero al carbono, a pesar de experimentar cierta polarización anódica, se ha estabilizado a un valor potencial inferior a 200 mV_{ECS}. Por tanto, atendiendo al criterio de Pourbaix, la herrumbre formada sobre acero al carbono ha de considerarse no protectora.

De acuerdo a los resultados obtenidos, la evolución del potencial con el tiempo de exposición es una herramienta útil que detecta claramente las diferencias existentes en cuanto a las propiedades protectoras de la herrumbre formada sobre acero patinable y acero al carbono incluso en un ambiente tan poco agresivo como es una atmósfera rural simulada, sin embargo, resulta difícil establecer distinciones entre los diferentes aceros patinables fabricados, ya que no se aprecia una relación directa entre corrosión y valor de potencial alcanzado.

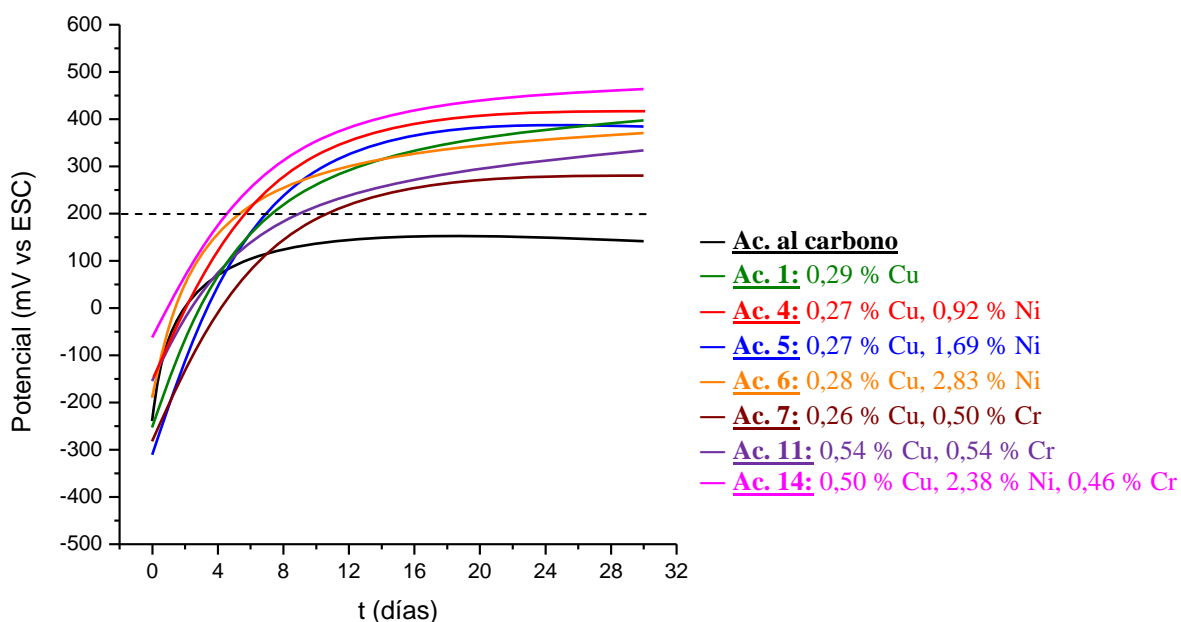


Figura 63: Evolución del potencial de corrosión en circuito abierto en el ambiente rural simulado

Atmósferas urbana e industrial simuladas

La Figura 64 muestra la evolución del potencial a circuito abierto en el ensayo Cebelcor para los distintos aceros en los ambientes urbano e industrial simulados.

Todos los aceros experimentan una polarización anódica, es decir, el potencial a circuito abierto tiende hacia valores de potencial más nobles. Sin embargo, no todos alcanzan el potencial de 200 mV vs ECS transcurridos los 30 días de ensayo: únicamente los aceros patinables 1, 4, 7 y 11, con menor contenido aleante, precisamente los que han experimentado mayores pérdidas de masa (Figura 35). Por otro lado, los aceros patinables 5, 6 y 14, de mayor contenido aleante y

menores pérdidas de masa, aunque próximos, presentan potenciales de electrodo algo inferiores a los 200 mV vs ECS. Por tanto, se puede decir, que aunque algunos aceros patinables se muestran ligeramente más activos desde el punto de vista termodinámico, presentan una cinética de corrosión algo más lenta (menores velocidades de corrosión). Además se aprecia como el potencial de electrodo de los aceros tiende a ir en aumento, polarización anódica, lo que indica que a mayores tiempos de exposición, probablemente todos ellos alcanzarán los 200 mV vs ECS.

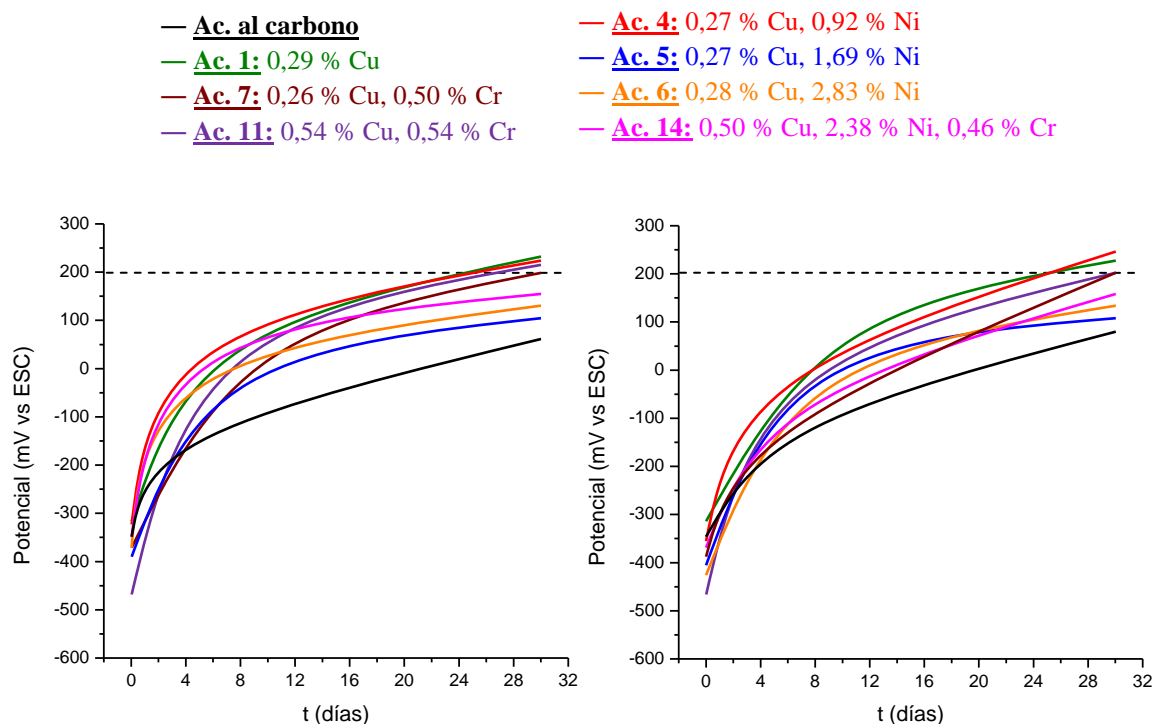


Figura 64: Evolución del potencial de corrosión en circuito abierto en los ambientes urbano e industrial

De nuevo, resulta evidente el comportamiento electroquímicamente diferente del acero al carbono respecto al conjunto de aceros patinables, indicando que su herrumbre es la menos protectora.

Ambientes marinos simulados

La Figura 65 muestra la evolución del potencial a circuito abierto en el ensayo Cebelcor para los distintos aceros en los ambientes marinos simulados.

Todos los aceros experimentan aumentos del potencial hacia valores más nobles, es decir, experimentan una polarización anódica, pero que a diferencia de los anteriores ambientes, (más negativos conforme mayor es la agresividad de la atmósfera), son bastante inferiores a los 200 mV vs ECS, necesarios para considerar a las capas de herrumbre formadas como protectoras. Por otro lado, cabe destacar que los aceros que poseen Ni en su composición, a pesar de alcanzar valores de potencial algo más activos que el resto de aceros, son los que experimentan, en promedio, las menores velocidades de corrosión. Por tanto, parece confirmarse lo observado en los ambientes urbano e industrial, son aceros termodinámicamente algo más activos pero con una cinética de corrosión más lenta, lo que hace que experimenten menores velocidades de corrosión.

De igual forma que en el resto de ambientes simulados, el acero al carbono experimenta las menores polarizaciones anódicas, señalando que su herrumbre presenta las más pobres propiedades protectoras.

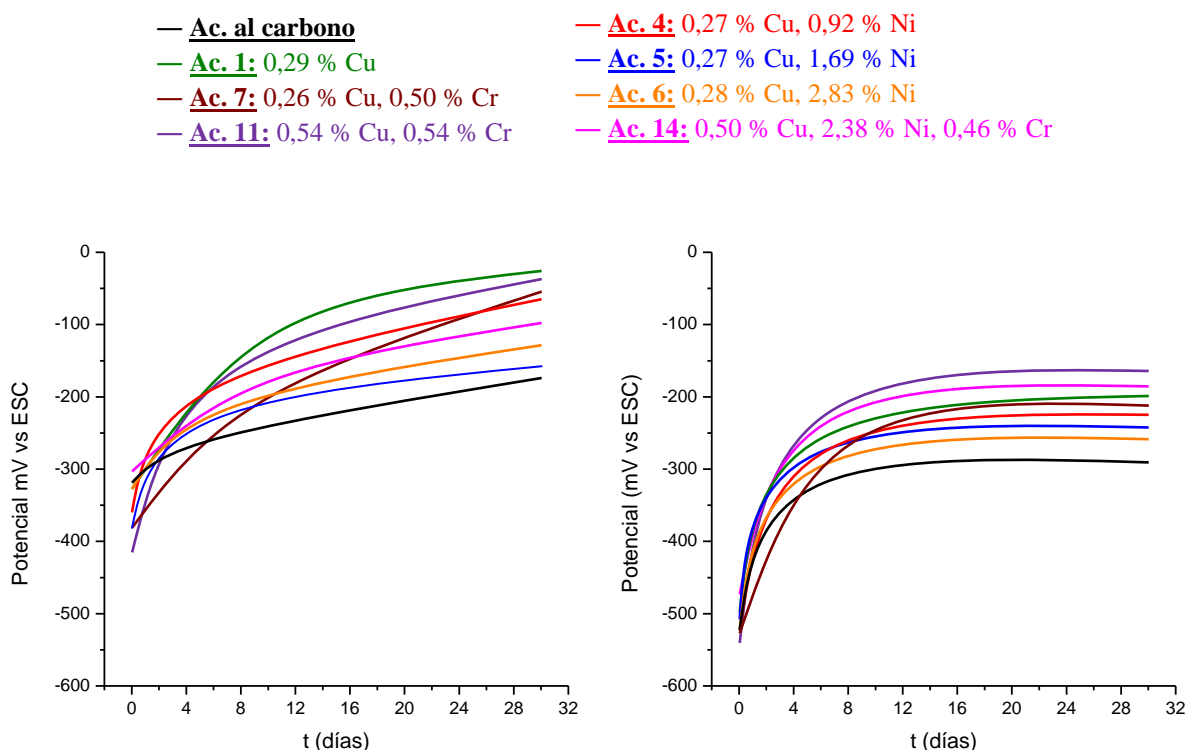


Figura 65: Evolución del potencial a circuito abierto en el ambiente marino simulado

4.3.2 Cámara de corrosión cíclica SAE J2334

La Figura 66, muestra la velocidad de corrosión experimentada por los diferentes aceros en el ensayo de corrosión acelerado SAE J2334.

Se aprecia que en el medio agresivo del ensayo, 1 % NaCl, la presencia de Ni atenúa la velocidad de corrosión, siendo ésta menor conforme mayor es el contenido en Ni (3 %) en la composición del acero. Por otro lado, es notorio el efecto perjudicial del Cr, que aumenta la velocidad de corrosión del acero. Tal es el caso del acero 7 con respecto al acero 1, donde un 0,5 % Cr hace que la velocidad de corrosión experimente un aumento de 44 μm en 1 mes de ensayo. La adición de más Cu (acero 11) anula el efecto perjudicial del Cr.

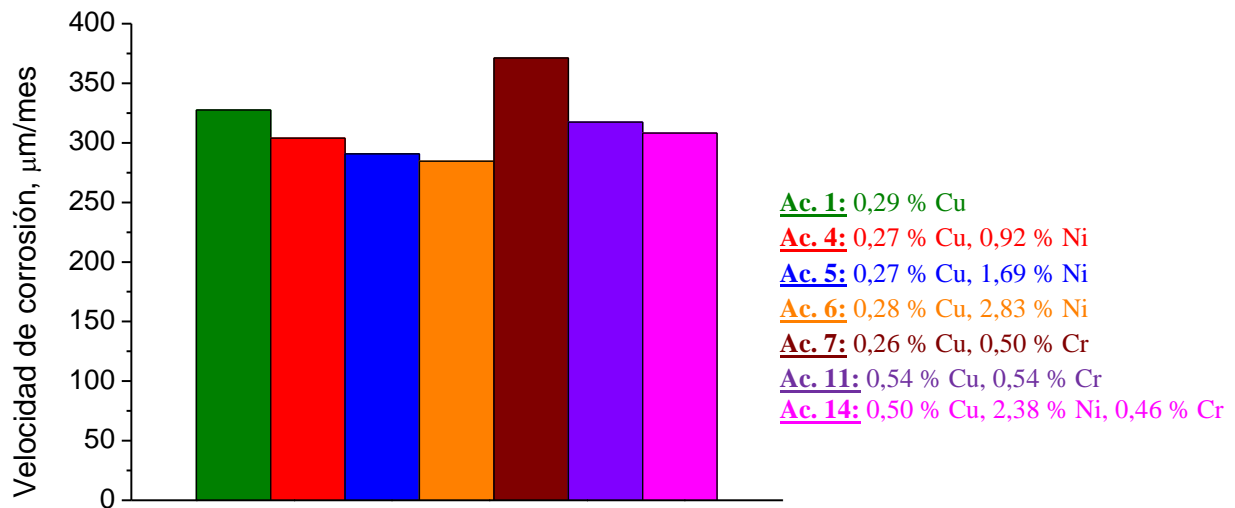


Figura 66: Velocidad de corrosión de los distintos aceros tras 30 días de ensayo SAE J2334

Una vez transcurrido el ensayo se realizaron análisis mediante DRX sobre las probetas con objeto de caracterizar los productos de corrosión existentes en las capas de herrumbre externa (Figura 67) e interna (Figura 68).

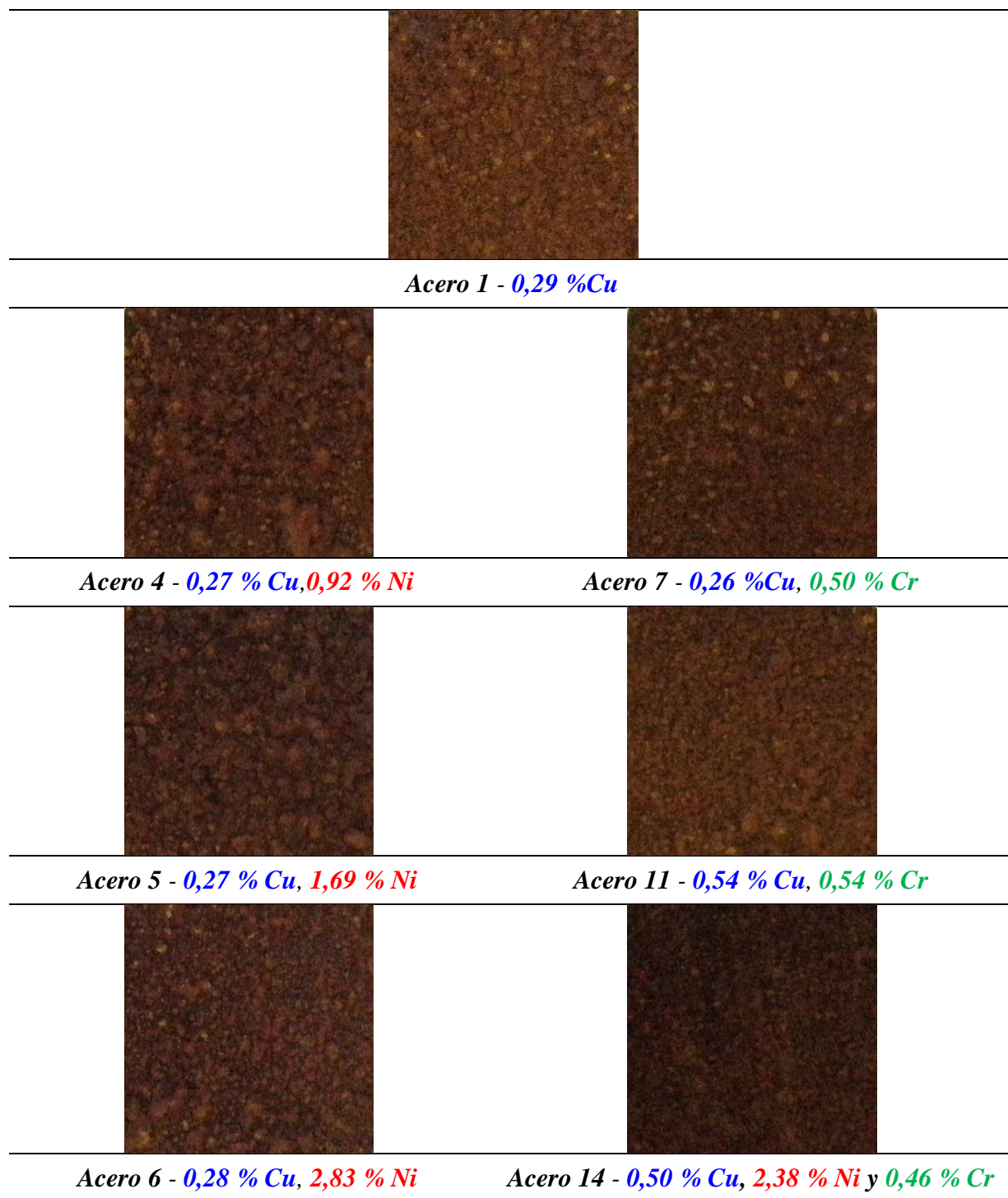


Figura 67: Aspecto visual de la capa de herrumbre externa de los diferentes aceros expuestos durante un mes en la cámara cíclica SAE J2334

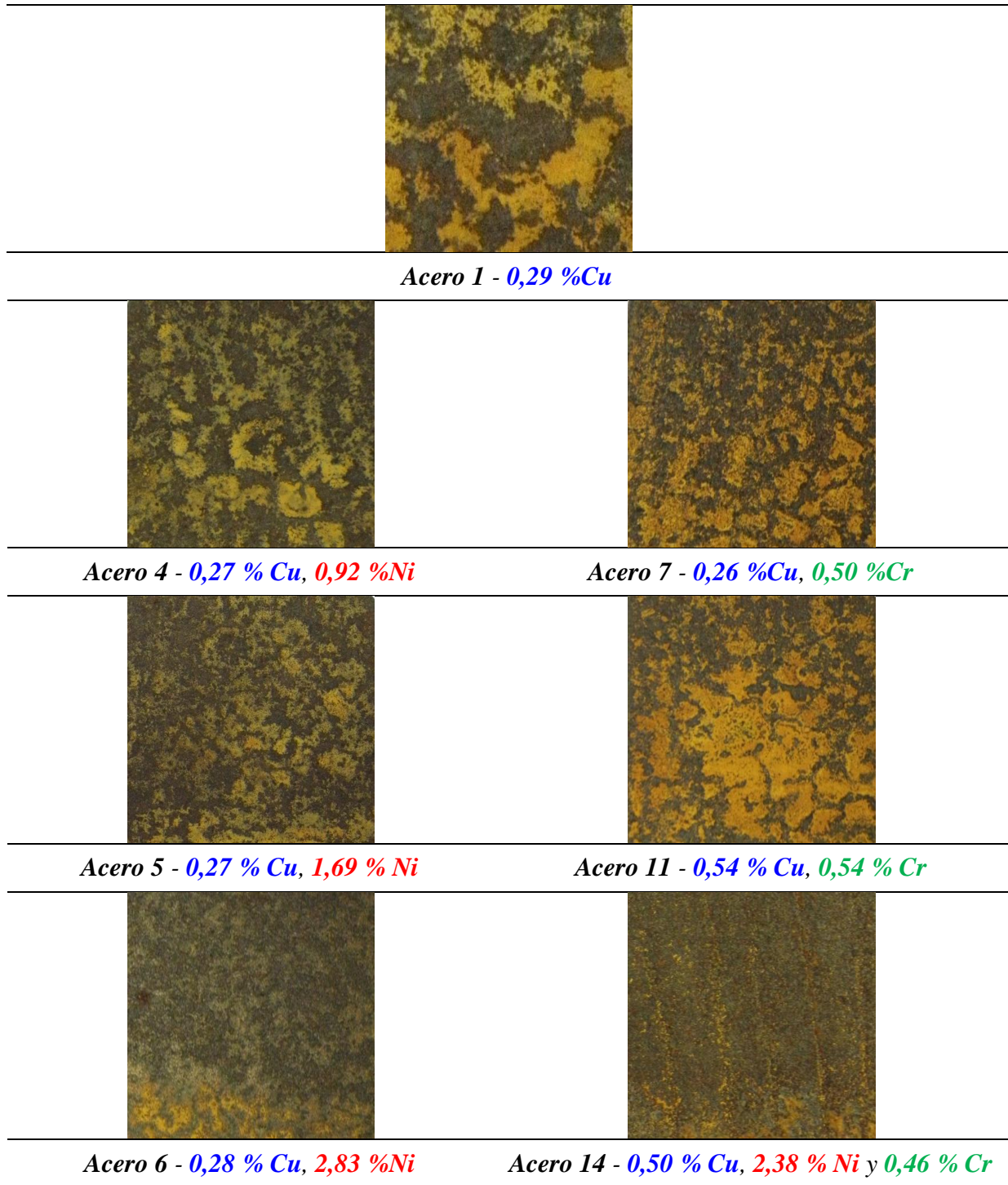


Figura 68: Aspecto visual de la capa de herrumbre interna de los diferentes aceros expuestos durante un mes en la cámara cíclica SAE J2334

Cabe destacar que la capa de herrumbre externa en todos los aceros ensayados fue fácilmente exfoliable mediante la aplicación de medios mecánicos. El procedimiento es sencillo, mediante

el uso de un martillo se golpean los bordes de la probeta herrumbrada con suavidad, tratando de extraer la capa de herrumbre lo menos fracturada posible. La capa de herrumbre interna está formada por los productos de corrosión que permanecen en el acero una vez extraída la capa de herrumbre externa.

La capa de herrumbre externa tiende a oscurecerse a medida que aumenta el contenido de elementos aleantes, siendo especialmente oscura la formada sobre el acero 14.

En cuanto a la capa de herrumbre interna pueden apreciarse dos zonas, una de color amarillo anaranjado, normalmente rica en akaganeita, y otra de color marrón oscuro. Se aprecia una disminución del área de color amarillo anaranjado cuanto mayor es el contenido de Ni en la composición del acero.

La Figura 69 muestra a modo de ejemplo las dos caras de la capa de herrumbre externa que presentaba el acero 1 transcurrido un mes del ensayo SAE J2334.

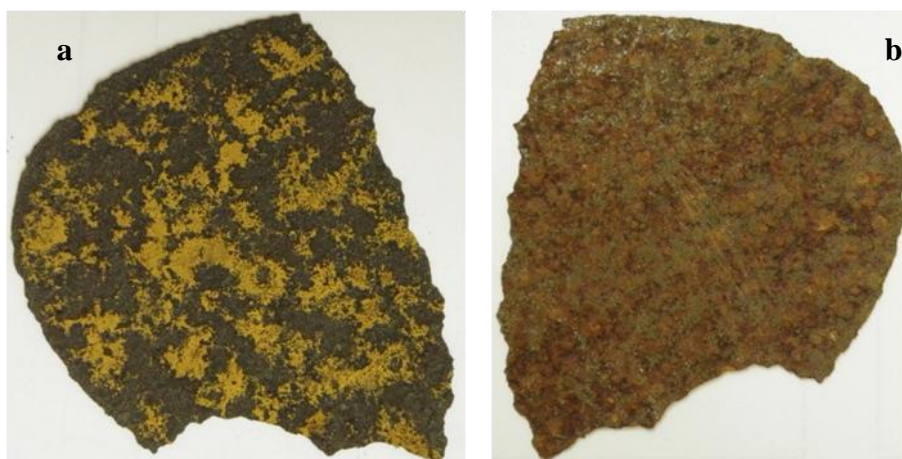


Figura 69: Aspecto visual de las dos caras de la capa de herrumbre externa: a) superficie en contacto con la capa interna de herrumbre y b) superficie en contacto con la atmósfera. Acero 1 transcurrido un mes de ensayo cíclico SAE J2334

La Figura 70 muestra los difractogramas obtenidos mediante DRX de las respectivas capas de herrumbre externa, edificadas sobre cada uno de los aceros mediante el ensayo cíclico SAE J2334. Se han identificado los mismos productos de corrosión para todos los aceros estudiados, dos oxihidróxidos de hierro, lepidocrocita y goetita, así como un óxido de hierro que podría ser atribuido, bien a magnetita, o bien a maghemita. Estas dos fases de óxido de hierro

muestran difractogramas prácticamente idénticos siendo muy complicada su diferenciación por DRX.

Además se ha realizado una evaluación semicuantitativa de las fracciones relativas del óxido de hierro y de los oxihidróxidos de hierro presentes en la capa de herrumbre externa, utilizando para ello la relación de intensidad relativa (I/I_c) de las fichas de los patrones de difracción en polvo (PDF). La Figura 71 expone los resultados de esa evaluación, donde puede apreciarse una elevada concentración del oxihidróxido lepidocrocita en la capa de herrumbre externa, así como un contenido en magnetita/mahemita superior al de las herrumbres formadas en las exposiciones naturales en la atmósfera. Por otro lado, parece observarse un aumento en el contenido de goetita y magnetita/maghemita para los aceros con una mayor proporción en Ni, a la vez que disminuye notablemente el contenido en lepidocrocita.

La composición de la herrumbre formada sobre el acero de nivel intermedio de Ni (2 %) no muestra valores intermedios a los presentados por las herrumbres correspondientes a contenidos 1 % y 3 % de Ni, como cabría esperar.

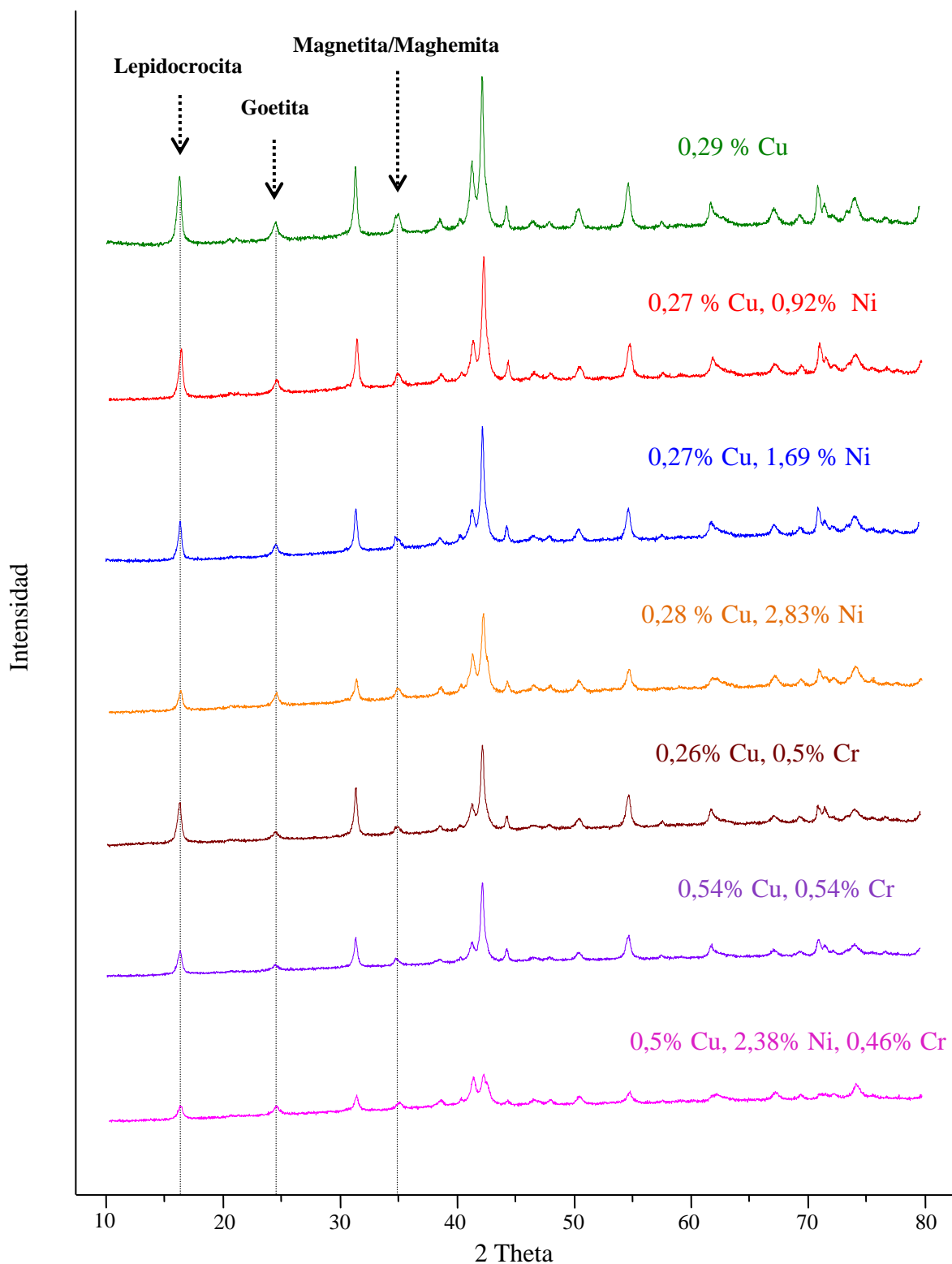


Figura 70: Difractogramas de rayos X de la capa de herrumbre externa de los diferentes aceros, expuestos durante 1 mes al ensayo cíclico SAE J2334

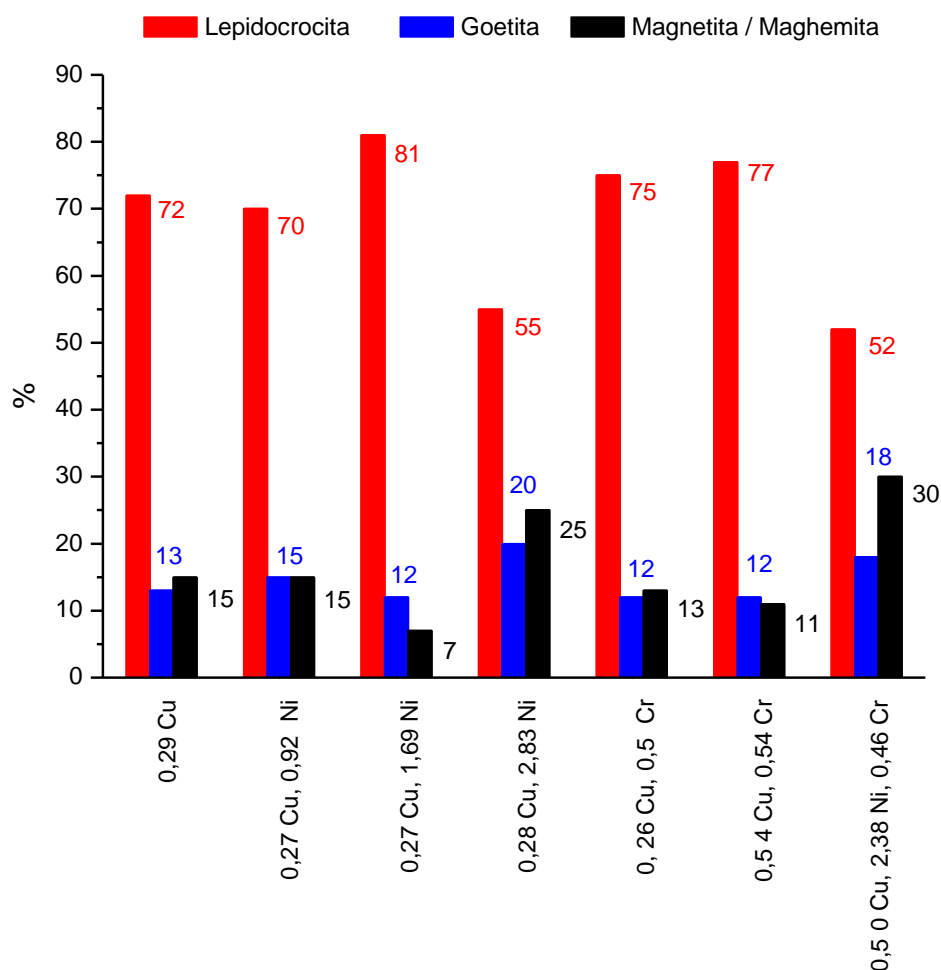


Figura 71: Análisis semicuantitativo de los oxihidróxidos y óxido de hierro existentes en los productos de corrosión de la capa de herrumbre externa edificada sobre los diferentes aceros en el ensayo cíclico SAE J2334

Por otro lado, la Figura 72 muestra los difractogramas obtenidos mediante DRX de las respectivas capas de herrumbre internas, edificadas sobre los diferentes aceros en el ensayo cíclico SAE J2334. Destacan dos productos de corrosión que no fueron identificados en la capa más externa de la herrumbre: Akaganeita y $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$, así como la ausencia de lepidocrocita y una proporción pequeña de goetita. La identificación del compuesto $\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4$ se asocia a la presencia de los picos que aparecen a los ángulos difracción 2θ de 18,75, 19,34, 26,03 y 34,64.

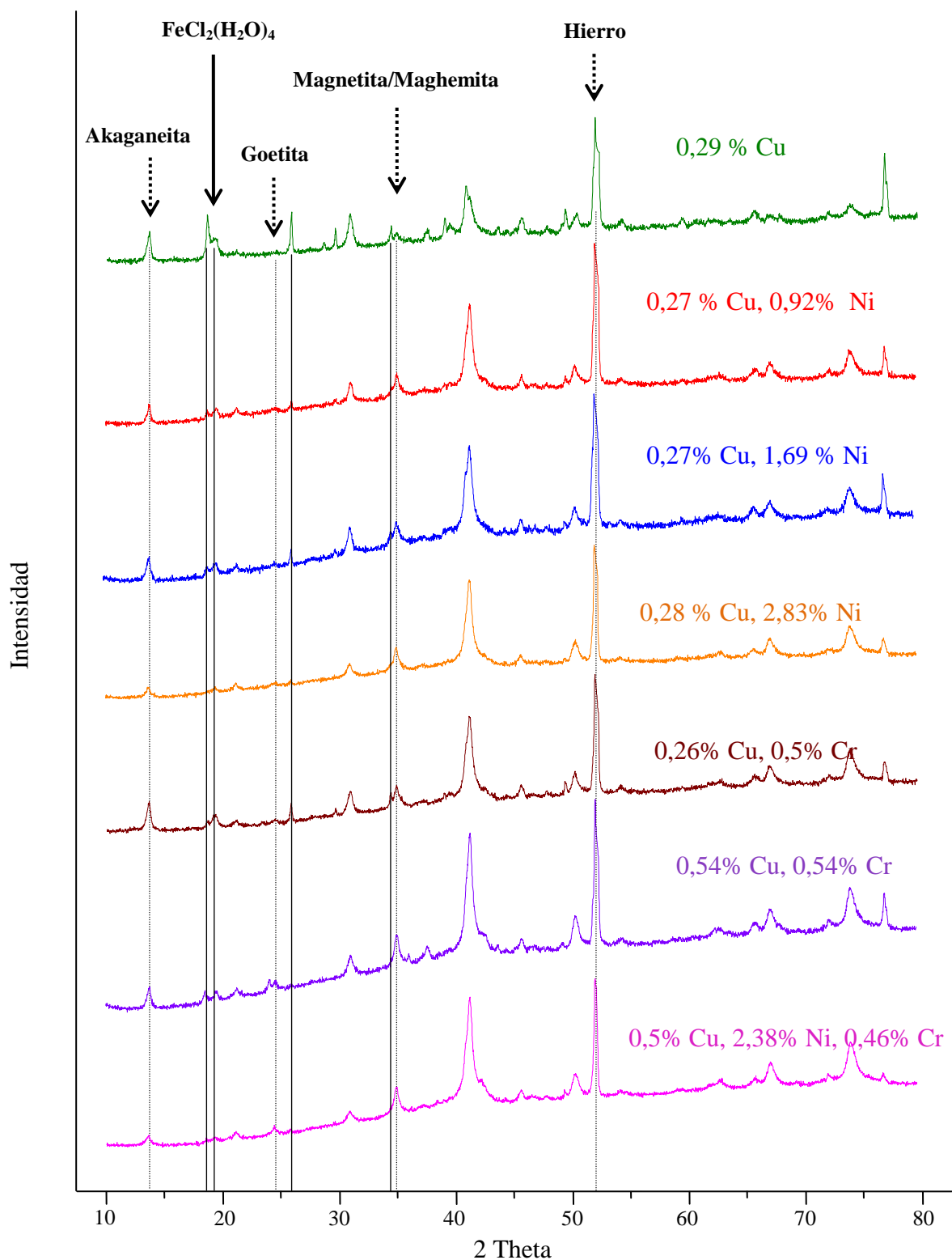


Figura 72: Difractogramas de rayos X de la capa de herrumbre interna de los diferentes aceros expuestos durante 1 mes al ensayo cíclico SAE J2334

Los productos de corrosión existentes en las capas de herrumbre interna, para cada uno de los aceros estudiados, han sido cuantificados de forma relativa a partir de las medidas de DRX, del mismo modo que se hizo para las capas de herrumbre externa. La Figura 73 expone los resultados de la cuantificación, donde puede apreciarse que la fase akaganeita es el oxihidróxido de hierro mayoritario de la capa interna. Por otro lado, destaca la desaparición completa de la fase lepidocrocita y un aumento notable de la presencia de magnetita/maghemita, cuya formación parece estar en competencia directa con la fase akaganeita [134], es decir, cuanto mayor es la proporción de magnetita/maghemita menor es la proporción de akaganeita y viceversa.

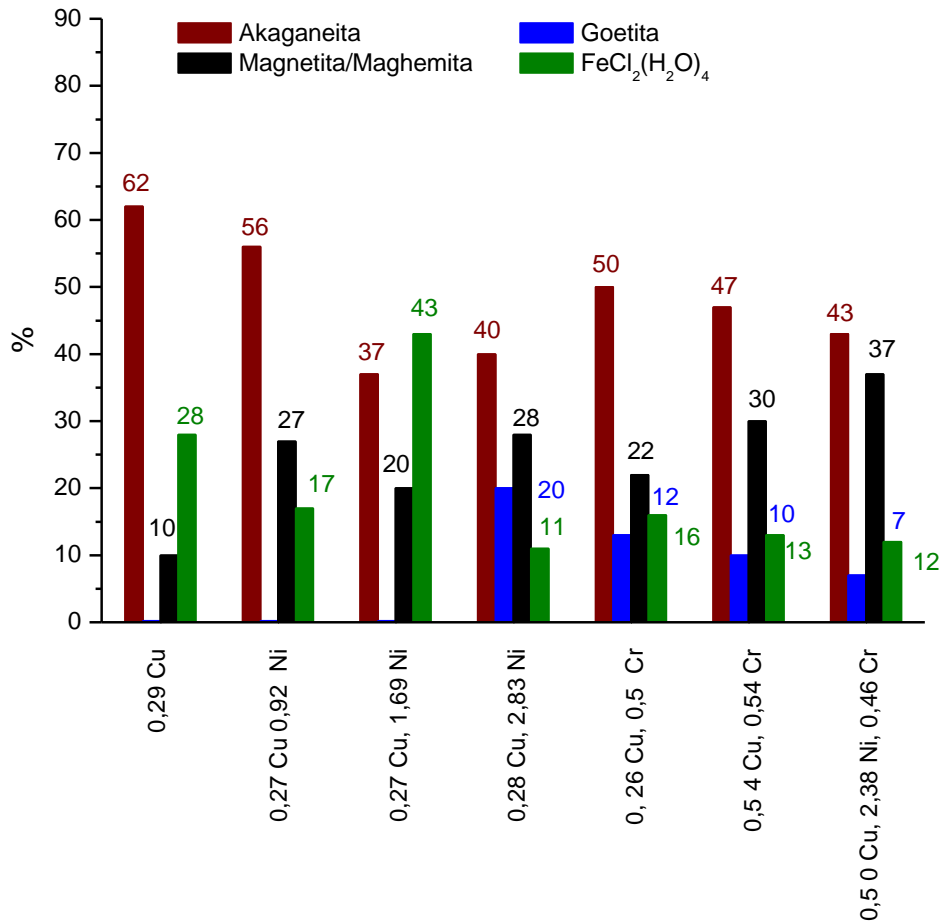


Figura 73: Cuantificación relativa de los productos de corrosión existentes en la capa de herrumbre interna edificada sobre los diferentes aceros en el ensayo cíclico SAE J2334

De modo similar a como pasaba en la capa externa de herrumbre, la composición de la herrumbre formada sobre el acero de nivel intermedio de Ni (2 %) no muestra valores intermedios a los presentados por las herrumbres correspondientes a contenidos de 1 % y 3 %, como cabría esperar.

5. DISCUSIÓN

5.1 Consideraciones previas

La corrosión atmosférica ha sido un campo científico ampliamente investigado en España y en el Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM) en particular [135, 136]. La mayoría de los estudios han considerado los cuatro metales de referencia: acero al carbono, zinc, cobre y aluminio. Sin embargo, se echaban en falta estudios de corrosión atmosférica sobre aceros patinables, a pesar de la utilización creciente de este material en la construcción de tableros de puentes, fachadas de edificios, quitamiedos, postes de luz, etc.

Los aceros patinables, "low alloy steels" o "weathering steels" como se les denomina en la literatura sajona, son aceros estructurales de baja aleación y alto límite elástico, que experimentan en la atmósfera menor corrosión que el acero al carbono desnudo y además poseen superiores propiedades mecánicas, por lo que constituyen un material idóneo para sustituir al acero al carbono en estructuras de larga duración. Aumentan el coste inicial de la estructura en un 20 % debido a su especial composición, sin embargo, poseen mayor resistencia a la corrosión y no necesitan ser pintados ni requieren operaciones de repintado. Concretamente, los costes típicos del repintado de un puente de acero al carbono suponen un 12 % del coste inicial del puente, con ciclos de repintado que oscilan entre 6 y 15 años, dependiendo de la agresividad del ambiente de exposición. Por tanto, las estructuras de acero patinable son normalmente más rentables después de 15 años en servicio en ambientes de moderada agresividad, con respecto al acero al carbono pintado [137].

El estudio que se presenta en esta Memoria, constituye la primera investigación en profundidad realizada en España sobre la corrosión atmosférica del acero patinable. Después de una breve toma de contacto con la temática [88], ya comentado anteriormente en el apartado de objetivos, se obtuvo del Plan Nacional de Investigación la necesaria financiación para emprender una ambiciosa investigación sobre el comportamiento en la atmósfera de aceros patinables convencionales y avanzados.

Mediante la técnica de refusión por electroescoria, se fabricaron en las instalaciones del CENIM aceros patinables modificando la composición con respecto al acero al cobre (Fe – 0,29 % Cu), realizando combinaciones de los tres elementos aleantes, Cu, Cr y Ni, a las siguientes concentraciones nominales:

Cu: 0,3 % ; 0,5 % y 1,0 % Cu

Cr: 0 % y 0,5 %

Ni: 0 % ; 1,0 % ; 2,0 % y 3 %

tratando de conocer posibles efectos sinérgicos o antagónicos entre los diferentes elementos aleantes.

El comportamiento de los aceros patinables depende extraordinariamente de las características ambientales de la atmósfera donde son expuestos. En la literatura existe consenso en cuanto al uso de aceros patinables en ambientes rurales y urbanos, no ocurriendo lo mismo en ambientes industriales y marinos. Al menos, en estos dos últimos ambientes es necesario establecer, respectivamente, un nivel crítico de SO₂ y salinidad (Cl⁻) que no conviene superar para mantener las propiedades protectoras de la herrumbre frente a la corrosión atmosférica y que permitan en la práctica la utilización del acero patinable sin pintar. Así, algunos investigadores consideran el efecto positivo (e incluso necesario) que ejerce el SO₂ atmosférico en la formación de la pátina protectora [66, 136, 138, 139]. Por otro lado, el acuerdo entre los diferentes investigadores es unánime sobre el beneficio exiguo que supone utilizar el acero patinable convencional con relación al acero al carbono en atmósferas marinas [140].

En la literatura existe gran confusión respecto a los parámetros ambientales de la atmósfera que limitan la aplicabilidad de los aceros patinables sin pintar. En 1981, el departamento de transporte del Reino Unido, en su manual para el diseño de puentes y carreteras (norma de transporte BD 7) [141], sugirió que no debería usarse acero patinable sin pintar cuando:

1. El nivel de cloruros exceda 10 mg Cl⁻/(m² d).
2. El tiempo de humectación anual exceda el 60%.
3. El nivel de SO₂ sea superior a 168 mg SO₂/(m² d).

Posteriormente, la actualización de esta norma en 2001, estableció nuevos niveles críticos para cloruros y SO₂, 300 mg Cl⁻/(m² d) y 200 mg SO₂/(m² d) respectivamente.

En 1989, el departamento de transporte de Estados Unidos que es responsable de la administración federal de carreteras, emitió una nota técnica sobre la condiciones que deberían ser evitadas cuando se usa acero patinable sin pintar [142]. Establecieron como niveles críticos, 50 mg/(m² d) de cloruros, y 168 mg/(m² d) de SO₂, así como un tiempo medio de humectación superior al 60%.

Knotkova et al. [90] señalan los 86 mg SO₂/(m² d) como concentración límite del SO₂ en la atmósfera para la utilización de los aceros patinables. Tanto este valor límite como los especificados por los departamentos de transporte del Reino Unido y Estados Unidos, 200 y 168 mg SO₂/(m² d) nos parecen excesivos. A partir de los datos de corrosión del acero patinable (ASTM A-242) al cabo de 8 años de exposición en las atmósferas no marinas del Programa Internacional Cooperativo de Materiales (ICP-Materials) UN/ECE [104] hemos confeccionado la Figura 74 [91].

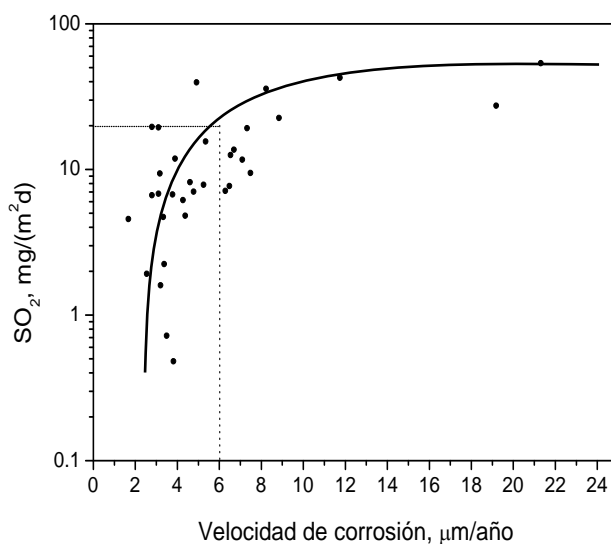


Figura 74: Variación de la velocidad de corrosión del acero patinable convencional con el contenido de SO₂ de la atmósfera [91]

De acuerdo con la Figura 74, niveles de SO₂ superiores a 20 mg/(m² d) promoverán velocidades de corrosión del acero patinable superiores a 6 μm/año, valor límite que se considera aceptable para la utilización del acero patinable sin pintar.

Con el fin de aportar nuestro punto de vista sobre esta controversia, en la investigación hemos considerado dos atmósferas contaminadas por SO₂, Avilés y Kopisty, que presentan concentraciones medias anuales de 4,64 y 14,16 mg SO₂/(m² d) respectivamente, acercándonos a la concentración límite de 20 mg SO₂/(m² d) señalada anteriormente.

Por último, en 1993, tres organismos japoneses (el Instituto de investigación de obras públicas perteneciente al Ministerio de la construcción, la asociación japonesa para la construcción de puentes de acero y el club Kozai) formularon una guía sobre la aplicación de acero patinable sin

pintar basada en ensayos de exposición de larga duración (9 años) realizados entre 1981 y 1993 [143]. La conclusión a la que llegaron con respecto a la velocidad límite de depósito de cloruros fue de 3 mg/(m²d) [89], valor que nos parece excesivamente bajo. Actualmente, el límite de cloruros en Japón se ha fijado en 6 mg/(m²d), aunque existe un debate abierto que trata de aumentarlo en el rango de 6-12 mg Cl⁻/(m²d), dependiendo de las condiciones de uso [144].

Se echan en falta en la literatura científica otros estudios encaminados a la determinación de la salinidad crítica de las atmósferas marinas para la utilización de los aceros patinables. De ahí que hayamos aprovechado esta investigación para experimentar con dos atmósferas marinas moderadas, de 30 y 75 mg Cl⁻/(m²d) (valores medios anuales), como ahora comentaremos.

En la presente investigación se han expuesto durante un año, 7 de los 14 aceros patinables fabricados, en 6 estaciones de ensayo de corrosión atmosférica. Cinco de ellas se encuentran situadas en España: atmósfera rural (El Pardo), atmósfera urbana (Madrid), atmósfera industrial moderada (Avilés), [SO₂] = 4,64 mg/(m²d), y dos estaciones marinas situadas en La Coruña, denominadas Cabo Vilano 30 y Cabo Vilano 75, indicando esta cifra la salinidad anual media (mg Cl⁻/m²d) de la atmósfera donde se encuentra la estación de corrosión. La sexta estación atmosférica se encuentra situada en Kopisty (República Checa). Se trata de una atmósfera industrial, [SO₂] = 14,16 mg/(m²d), de mayor contenido en SO₂ que nos ha ayudado a completar un amplio abanico de tipos de atmósfera.

Llegados a este punto conviene definir lo que la comunidad científica entiende por una herrumbre protectora, es decir, aquella que disminuye la velocidad de corrosión de los aceros patinables en la atmósfera hasta un límite asumible para la seguridad del material y donde no se requieren operaciones de mantenimiento [145]. En 1960, Larrabee y Coburn [146] tras realizar ensayos de exposición atmosférica durante 15 años, sugirieron que 5 µm/año era una velocidad de corrosión aceptable para el uso de acero patinable sin pintar. En Japón, se puede usar acero patinable convencional para la construcción de puentes, si la pérdida por corrosión es de 6 µm/año durante 50 años de exposición [143], sin embargo, el criterio se ha vuelto más restrictivo, aconsejándose actualmente su uso en ambientes donde la pérdida por corrosión sea 5 µm/año durante 100 años de exposición [147]. En USA, y de acuerdo a Cook [148], la velocidad de corrosión aceptable para un acero patinable en lugares de corrosión media es de

hasta 120 μm durante 20 años de exposición, es decir, 6 $\mu\text{m}/\text{año}$. Teniendo en cuenta el criterio bastante común de 6 $\mu\text{m}/\text{año}$ como velocidad de corrosión máxima para un acero patinable, los niveles críticos de cloruro y SO_2 , serían respectivamente, 3 $\text{mg}/(\text{m}^2\text{d})$ y 20 $\text{mg}/(\text{m}^2\text{d})$ [91].

Si bien la información que suministran los ensayos naturales de exposición atmosférica es la más fiable, tienen los inconvenientes de su alto coste y lentitud. Por ello, y debido a la necesidad de obtener información rápida, se acude a los ensayos de laboratorio: acelerados, electroquímicos, etc. No obstante, habrá que tener cuidado y establecer los necesarios controles para que la información obtenida no se aleje de la realidad. Así en la investigación que hemos realizado, se han complementado los ensayos de exposición atmosférica con ensayos acelerados de corrosión en laboratorio. Uno de ellos, el ensayo Cebelcor de inmersión/emersión, ampliamente utilizado por la comunidad científica para el estudio de los aceros patinables, ha requerido incluso la realización de un diseño propio del dispositivo cíclico de humectación/secado utilizado en el ensayo. Dada su versatilidad, nos ha permitido evaluar el comportamiento de los diferentes aceros patinables fabricados en el CENIM en distintas atmósferas (rural, urbana, industrial, marina suave y severa), mediante su simulación con disoluciones de agua destilada, NaHSO_3 y NaCl . Por otro lado, también ha sido posible el seguimiento del potencial de corrosión, a medida que la pátina se iba formando en los distintos ambientes simulados.

Otro de los ensayos acelerados utilizados ha sido el ensayo cíclico SAE J2334, que simula especialmente las atmósferas marinas, si bien la alta concentración de ion cloruro empleada (NaCl , 1 %) es quizás excesiva para la evaluación de los aceros patinables convencionales. Se optó por incluir este ensayo especialmente para los aceros patinables con alto contenido en níquel, que presentan un mejor comportamiento en este tipo de atmósferas.

5.2 Estructura de las capas de productos de corrosión

La herrumbre que se forma sobre la superficie de acero en atmósferas donde existen ciclos alternos de humectación y secado, presenta, en general, un carácter protector sobre aceros patinables formulados con pequeñas cantidades de elementos aleantes (Cu, Ni, Cr, etc.), mayor que en el caso del acero al carbono [149]. En la bibliografía es frecuente leer que el carácter protector de la herrumbre está asociado a la estratificación de la misma en dos subcapas sobre la

superficie de acero: una capa interna, compacta y adherente, sobre la que reside en mayor proporción el comportamiento anticorrosivo del acero, y una capa externa porosa y no adherente. Probablemente fuera Horton, en su tesis doctoral (1957-1964), el primer investigador que apreció en detalle, mediante microscopía óptica, la estratificación de la herrumbre formada sobre un acero patinable expuesto durante 17 años a la atmósfera urbana de Rankin (Pensilvania) [150], Figura 75, y que observara que el elemento aleante Cr se acumulase muy preferentemente en la capa interna de la herrumbre. Desafortunadamente, Horton no realizó una divulgación de sus resultados y conjeturas en los canales científicos más apropiados [151, 152], lo que probablemente explica que sus importantes observaciones sobre el crecimiento de las capas de herrumbre pasasen desapercibidas para algunos investigadores.

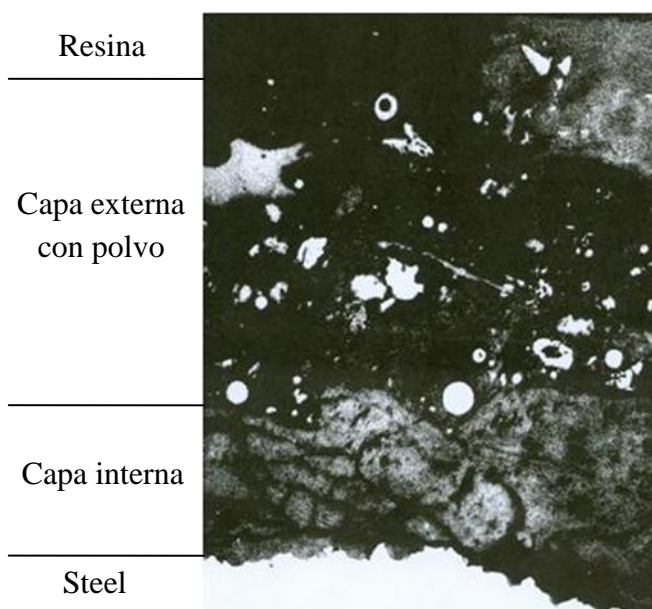


Figura 75: Apariencia de la sección transversal de un acero patinable Mayari-R después de 17 años de exposición en Rankin, Pa. [150]

Cinco años más tarde, Okada et al. (1969), en cambio, sí hicieron una gran difusión de sus resultados [153-156] en adecuados canales científicos, trabajos que recibieron numerosas citas por parte de todos los investigadores que han trabajado en esta temática. A Okada et al. se les atribuye poner de manifiesto por primera vez la naturaleza dual de las capas de herrumbre formadas en la atmósfera después de 5 años de exposición (Figura 76).

Sin lugar a dudas, el gran acierto de Okada fue utilizar por primera vez luz polarizada en la observación de herrumbres al microscopio óptico. Así, observó que la capa de herrumbre interna es isótropa (no activa frente a la luz polarizada) y por tanto, no coloreada, mientras que la capa externa es anisótropa (activa frente a la luz polarizada) y por tanto, coloreada (Figura 76). Contrariamente, apreció que la herrumbre formada sobre acero al carbono no estaba estratificada, sino que consistía en una única capa ópticamente activa frente a la luz polarizada, mezclada parcialmente con la fase inactiva de la herrumbre [155]. A raíz de esta observación, la técnica de microscopía óptica con luz polarizada se utiliza habitualmente a la hora de examinar herrumbres en su corte transversal.

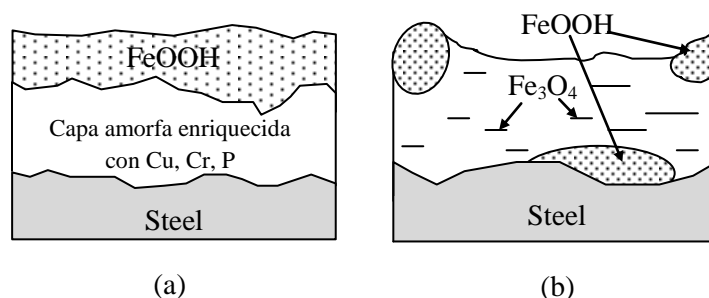


Figura 76: Naturaleza dual de la capa de herrumbre según Okada [153-156]

De la observación de la micrografía de la Figura 77, que hemos obtenido por luz polarizada, se confirma lo mencionado anteriormente, apreciándose dos subcapas en la película de herrumbre: una interna no coloreada (de color gris oscura) y otra externa de color marrón-anaranjada.

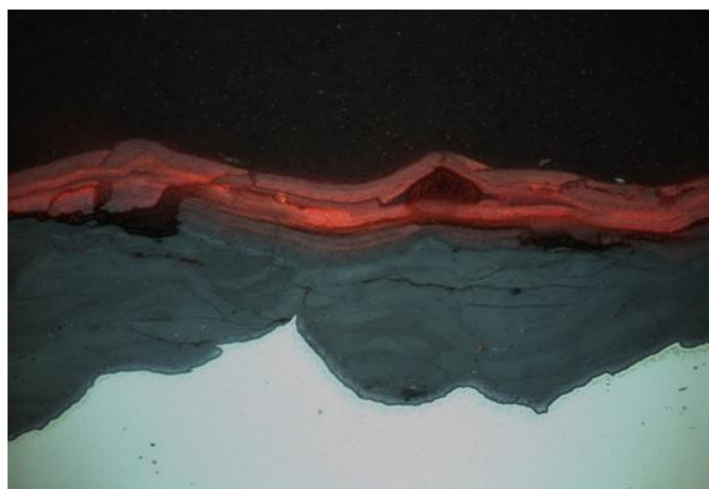


Figura 77: Típica micrografía (500 X) con luz polarizada de la capa de herrumbre formada sobre un acero patinable que ha estado expuesto durante un cierto tiempo en la atmósfera

La creencia existente hasta finales de los años 60 de algunos investigadores, entre ellos Okada, de que la estratificación en dos subcapas era una propiedad de las herrumbres protectoras formadas en el acero patinable, no deja de ser una generalización bastante superficial y alejada de la realidad. Como apunta Ocampo [13], actualmente existe consenso en que tanto el acero al carbono como el acero patinable dan lugar a capas de herrumbre que tienden a estratificar con la corrosividad de la atmósfera y el tiempo de exposición. Esa controversia sobre la estratificación o no en función del tipo de acero todavía la encontramos en la literatura reciente. Por ejemplo, Zhang et al., [157] realizaron observaciones mediante microscopía óptica con luz polarizada de herrumbres formadas en un ambiente marino ($25 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$), muy similar a nuestra atmósfera de Cabo Vilano 30, $30 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$. Tras un año de exposición no apreciaron una estratificación de la herrumbre, y su comportamiento fue muy semejante tanto en acero al carbono como en acero patinable convencional, es decir, una capa predominantemente activa, con elevadas grietas y poros. Posteriormente, tras cuatro años de exposición, informaron que la herrumbre sobre acero patinable se estratificaba, tornándose la capa interna inactiva frente a la luz polarizada (carácter protector), a diferencia de lo que ocurría en la herrumbre sobre acero al carbono. Esto se contradice con nuestros resultados obtenidos en la atmósfera marina de Cabo Vilano 30, donde observamos que la herrumbre se estratifica tanto sobre acero al carbono como sobre acero patinable (Figura 78). Por tanto, la diferencia en cuanto a resistencia a la corrosión atmosférica de ambos aceros debe ser explicada por un factor adicional, es decir, compacidad de la capa interna, composición, etc.

En las Figuras 78 y 79 se presentan ejemplos de micrografías obtenidas por luz polarizada después de un año de exposición atmosférica, para los distintos aceros y atmósferas donde se ha llevado a cabo la investigación, que confirman lo mencionado anteriormente. La estratificación en subcapas de la herrumbre se produce en los distintos aceros, incluido el acero al carbono, y en las distintas atmósferas. Ahora bien, mientras en el caso de las atmósferas de mayor corrosividad (industriales y marinas) la estratificación ya se observa al cabo de un año de exposición, en las atmósferas rurales y urbanas, dada su menor corrosividad, la herrumbre no se encuentra totalmente estratificada a ese tiempo de exposición. Estudios que avalan nuestras observaciones las encontramos en la literatura. Así, por ejemplo Oh. et al. [158] analizaron herrumbres formadas sobre acero al carbono en dos atmósferas marinas, de 17 y $81 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$, tras 12 y 7 meses de exposición respectivamente. En estos ambientes (similares a las atmósferas marinas de

Cabo Vilano 30 y 75) ellos también observaron que la herrumbre se encontraba estratificada en dos capas.

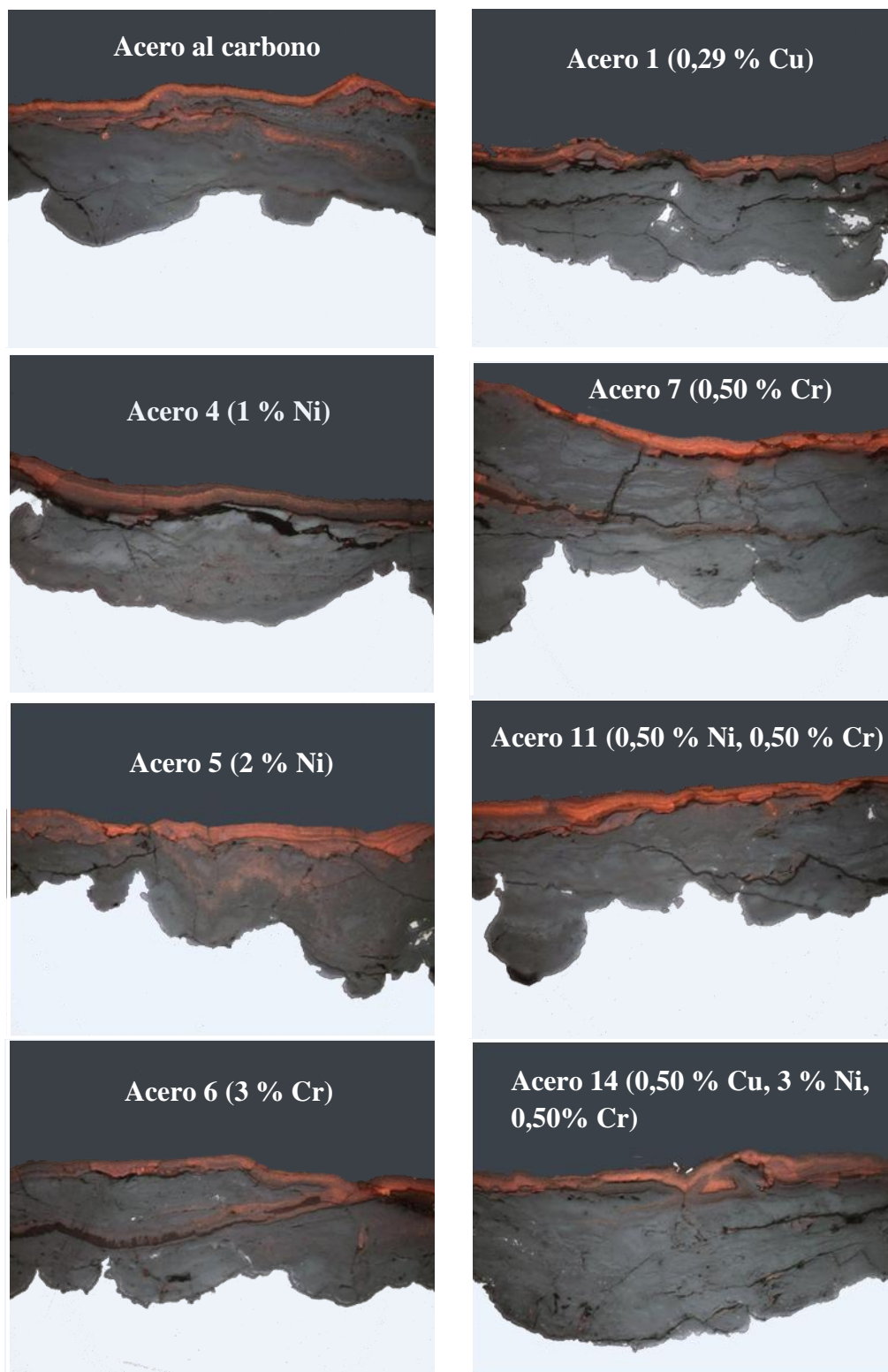


Figura 78: Estratificación de la herrumbre en función de la composición del acero (500 X)

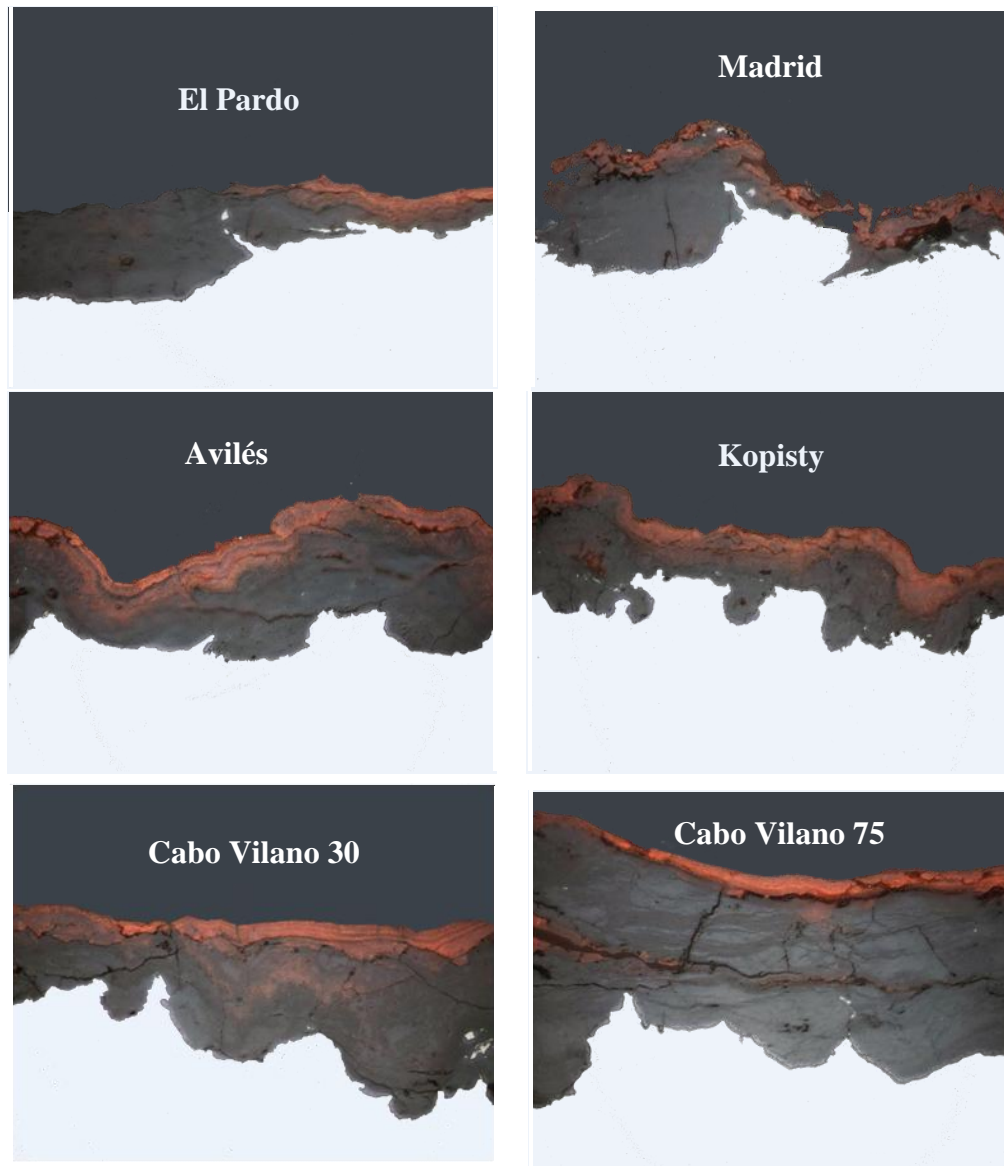


Figura 79: Estratificación de la herrumbre en las diferentes atmósferas consideradas: El pardo (rural), Madrid (urbana), Avilés y Kopisty (industriales) y Cabo Vilano 30 y Cabo Vilano 75 (marinas) (500 X)

A continuación damos nuestro punto de vista acerca de la estratificación de la capa de herrumbre, teniendo en cuenta los mecanismos de corrosión atmosférica del acero formulados a lo largo del tiempo por distintos investigadores: Horton [150], Evans [38-41], de Miranda [70], Misawa [42] y Stratmann [43-45].

Inicialmente se forma lepidocrocita (γ -FeOOH), cristalina, sobre la superficie del acero. Esta película de herrumbre de bajo espesor, activa, presenta frente a la luz polarizada una coloración anaranjada.

Conforme avanza el tiempo de exposición y va engrosando el espesor de la capa de herrumbre ocurre una transformación parcial de la lepidocrocita activa en goetita (α -FeOOH) inactiva, que presenta un color gris oscuro frente a la luz polarizada. Está totalmente admitido hoy día por la comunidad científica que esa transformación $\gamma \rightarrow \alpha$ se verifica tras un proceso de corrosión en cuya reacción catódica (etapa húmeda del ciclo de humectación/secado) interviene la propia lepidocrocita reduciéndose, dando posteriormente lugar a la formación de nueva lepidocrocita (etapa de secado del ciclo de humectación/secado). En este estadio ya es posible diferenciar en la capa de herrumbre unas zonas de color anaranjado (γ) y otras de color grisáceo (α). Transcurrido un cierto tiempo de exposición se va consolidando una estructura dual en la capa de herrumbre Figura 80, diferenciándose con claridad un estrato más externo (a+b) de lepidocrocita (color anaranjado) y un estrato interno (c) de goetita (color grisáceo). Mientras que el estrato externo de nueva lepidocrocita es poroso (no adherente) y estriado como consecuencia de los ciclos sucesivos de humectación/secado, el estrato interno es más compacto (adherente) y en él reside la capacidad protectora de la herrumbre. En el estrato externo anaranjado se puede diferenciar

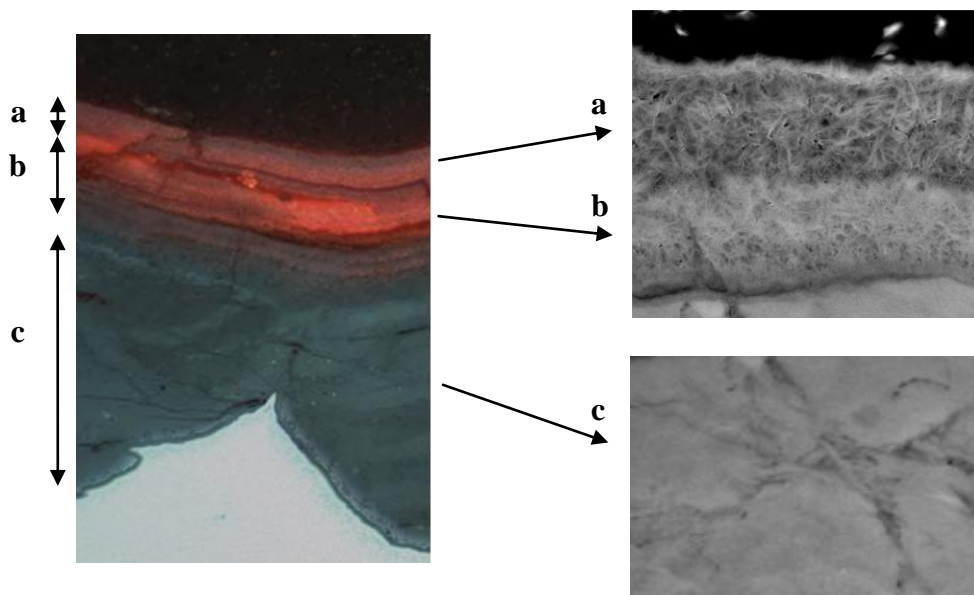


Figura 80: Estratificación de la capa de herrumbre (500 X). Capa externa (a+b) de lepidocrocita y capa interna (c) de goetita (5000 X)

una capa interna (b) más oscura y compacta en tránsito a su transformación en goetita.

El tiempo de consolidación (para la estratificación) depende, entre otros, del tiempo de exposición, de la existencia de ciclos de humectación/secado y de la corrosividad de la atmósfera, ya que de algún modo depende del volumen existente de productos de corrosión formados.

Así, en las atmósferas rurales de muy baja corrosividad puede que no llegue a formarse goetita durante el primer año de exposición [159] o bien en las atmósferas húmedas (sin ciclos de humectación/secado) no llegar a estratificarse nunca, dando lugar a capas muy porosas de herrumbre de escaso valor protector. Por el contrario, en las atmósferas contaminadas por SO_2 (urbanas e industriales) se acelera la transformación de lepidocrocita a goetita, dando lugar a capas más protectoras de herrumbre como ya señalaron Copson [66] y Larrabee [131] en sus primeros estudios sobre aceros patinables. En las atmósferas marinas, debido a su mayor corrosividad (menor valor protector de las capas de herrumbre), y formación abundante de productos de corrosión, pronto tiene lugar la estratificación de la capa de herrumbre.

La formación de nueva lepidocrocita no tiene lugar únicamente en la región más externa de la herrumbre, sino también a lo largo de las grietas existentes en el seno de la capa de herrumbre (Figura 81), como así lo apuntó ya Horton en 1964, donde también se puede producir la reacción catódica de reducción de herrumbre según Stratmann [43, 44]. Con el tiempo estas grietas se van sellando por la formación de goetita incrementándose la capacidad protectora de la herrumbre.

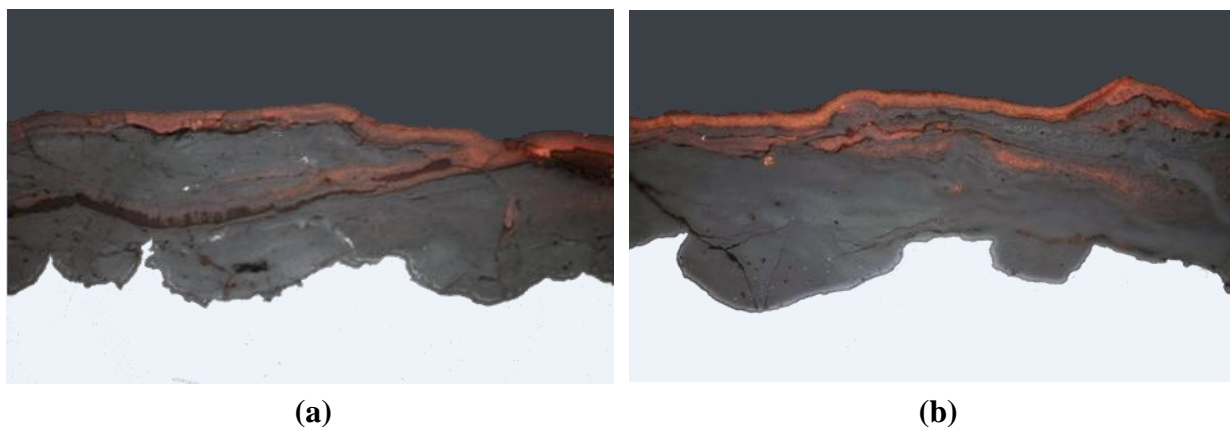


Figura 81: Sellado de las grietas internas de las capas de herrumbre por la formación de nueva lepidocrocita y su transformación posterior a goetita (500 X)

- a) Acero patinable (~ 3% Ni) expuesto durante un año en Cabo Vilano 75
- b) Acero al carbono expuesto durante un año en Cabo Vilano 75

La realidad es más compleja que los modelos que se encuentran en la literatura, donde se establece con claridad la existencia de dos estratos bien definidos en la capa de herrumbre. La observación minuciosa al microscopio confirma que en una misma probeta es posible encontrar junto a zonas perfectamente estratificadas Figura 82 (a) otras zonas bastante más complejas, como se observa en la Figura 82 (b).

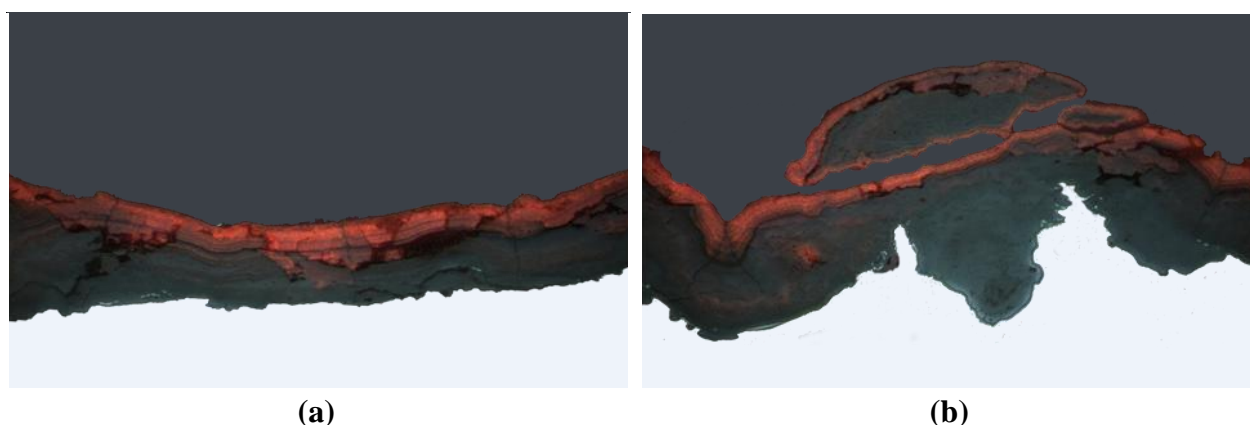


Figura 82: Observaciones por luz polarizada en diferentes zonas de una misma probeta (500 X)

Ha quedado, por tanto, bien establecido que la estructura dual estratificada de las capas de herrumbre no es patrimonio exclusivo de los aceros patinables, sino que perfectamente pueden establecerse también en los aceros de menor resistencia a la corrosión atmosférica, como pueden ser los aceros al cobre o los aceros al carbono. Por tanto, en los aceros patinables la estratificación de la herrumbre es condición necesaria pero no suficiente para justificar su gran capacidad protectora. La mayor resistencia a la corrosión atmosférica se debe, además, a otras características que veremos más adelante.

5.3 Naturaleza de los productos de corrosión

El comportamiento de un acero patinable frente a la corrosión atmosférica se evalúa habitualmente mediante ensayos de exposición de larga duración. Los datos de pérdida de masa obtenidos en exposiciones prolongadas (10-20 años) nos permiten conocer la cinética del proceso de corrosión en ese ambiente determinado y realizar predicciones de corrosión para tiempos muy prolongados, 50-100 años.

Sin embargo, aunque los datos de pérdida de masa sean muy útiles para la selección de un acero patinable en un ambiente específico, no proporcionan información en cuanto a los productos de corrosión formados que determinan la capacidad protectora de la herrumbre [28] [140].

En la literatura existen numerosos trabajos de investigación donde se identifican los productos de corrosión formados en distintas condiciones medioambientales [34, 160, 161]. Un resumen de todos ellos, realizado por Cook [162], se muestra en la Tabla 29.

Como se comentó en el apartado anterior, una herrumbre protectora estará compuesta principalmente por oxihidróxidos de hierro (FeOOH), siendo el componente mayoritario la fase goetita (α) y en menor proporción la fase lepidocrocita (γ). En cuanto al resto de óxidos y oxihidróxidos de hierro, deben estar ausentes en la herrumbre para que ésta sea protectora, y de estar presentes, su proporción tiene que ser bastante reducida o prácticamente despreciable. En general, es habitual encontrar magnetita y/o maghemita en muy baja proporción (en torno a 5 %) en una herrumbre con propiedades protectoras [140, 163], menos habitual es la presencia de akaganeita en una herrumbre protectora en tales proporciones.

Tabla 29: Condiciones de formación y carácter protector de diferentes óxidos de hierro

| Óxido de hierro | Fórmula | Condiciones de formación | Carácter protector |
|------------------------|----------------------|---------------------------------------|---|
| Goetita | α -FeOOH | Ciclos alternos de humectación/secado | Sí , adherente y protectora |
| Lepidocrocita | γ -FeOOH | | No , si es mayoritaria. |
| Akaganeita | β -FeOOH | Ambientes marinos | No , especialmente perjudicial para [Cl] mayor 1 % |
| Magnetita | Fe_3O_4 | Inmersión o muy alta humedad | No |
| Maghemita | γ - Fe_2O_3 | Alta humedad (TOW > 40%) | No , no adherente |

Mediante DRX hemos realizado la identificación de los diferentes productos de corrosión, existentes en todas y cada una de las herrumbres formadas en los ambientes naturales de exposición: rural, urbano, industriales y marinos. Por las limitaciones de la técnica, se conoce

que la detección de fases es solamente posible si éstas son cristalinas y poseen además un tamaño de partícula superior a 15 nm. Sin embargo, fases cristalinas, que en principio, podrían quedar sin identificar debido a su bajo tamaño de partícula (llamadas habitualmente en corrosión atmosférica "fases amorfas a los rayos X"), presentan habitualmente una distribución en el tamaño de partícula, con lo que siempre habrá una fracción de la misma con un tamaño superior a 15 nm que hará posible su identificación. El problema surge entonces en la cuantificación de las fases mediante DRX, así como en la identificación de fases con poco orden estructural, como feroxihiita y ferrihidrita, que han sido referenciadas ocasionalmente como productos de corrosión atmosférica [32, 164, 165].

Las herrumbres formadas sobre los diferentes aceros patinables tras un año de exposición, presentan, independientemente de la naturaleza de las atmósferas, los mismos productos de corrosión: lepidocrocita, goetita y magnetita o maghemita (Tabla 30).

Tabla 30: Fases encontradas por DRX en los productos de corrosión formados sobre los diferentes aceros expuestos en las distintas atmósferas

| Tipo de Atmósfera | Estación de ensayos | Lepidocrocita γ-FeOOH | Goetita α-FeOOH | Magnetita/Maghemita Fe_3O_4/γ-Fe_2O_3 |
|--------------------------|----------------------------------|--|--|---|
| Rural y Urbana | El Pardo y Madrid | (mayoritario) | (intermedio) | (minoritario) |
| Industriales | Avilés y Kopisty | (mayoritario) | (intermedio) | (minoritario) |
| Marinas | Cabo Vilano 30 Cabo Vilano 75 | (mayoritario) | (intermedio) | (minoritario) |

La fase lepidocrocita es el componente mayoritario de la herrumbre, con la fase goetita presente en menor proporción y el óxido de hierro tipo espinela, magnetita o maghemita, en cantidades residuales próximas al 5 % en peso. Hemos comentado con anterioridad que los máximos de difracción de los óxidos magnetita y maghemita están muy próximos entre sí, ambos tienen una estructura cúbica con parámetros de red muy similares, por lo que resulta difícil distinguirlos por DRX. No obstante, si superponemos los difractogramas de ambos óxidos puros se observa cómo

las líneas de reflexión se van separando ligeramente a altos ángulos de difracción. Aunque es atrevido realizar una identificación inequívoca del óxido de hierro, magnetita o maghemita, se ha podido observar como el máximo de difracción experimental que asociamos a alguna de estas dos fases se encuentra situado entre los máximos de difracción de los patrones de magnetita y maghemita. Se podría concluir que en realidad no es magnetita ni maghemita, sino un óxido de hierro intermedio, es decir, magnetita no estequiométrica con fórmula química $Fe_{3-x}O_4$, donde x puede variar, en principio, entre cero (magnetita estequiométrica) y $1/3$ (maghemita) [166].

Los productos de corrosión que hemos identificado (Tabla 30) nos informan que en los ambientes rural, urbano, industriales y marinos considerados no existe de manera mayoritaria la presencia de óxidos de hierro tipo espinela (magnetita o maghemita), indicando que la humedad de estos ambientes no es excesivamente elevada, por lo que deben presentar ciclos alternos de humectación y secado regulares, necesarios para la formación de herrumbres protectoras. Hay que destacar la ausencia de akaganeita en los productos de corrosión formados durante un año en los ambientes marinos de Cabo Vilano (30 y 75).

La formación de akaganeita se produce en la interfase acero/herrumbre durante las etapas iniciales de la corrosión atmosférica en atmósferas marinas, debido al depósito de iones cloruro sobre la superficie de acero. A medida que la capa de herrumbre crece en espesor, el suministro de nuevos iones cloruro desde la atmósfera a la interfase disminuye gradualmente por apantallamiento [167]. No obstante, la formación de akaganeita requiere un tiempo determinado para que se establezca la concentración de cloruros necesaria, alrededor de un 6 %, en la interfase de acero [168]. Este tiempo dependerá de las condiciones medioambientales, especialmente de la velocidad de depósito de iones cloruro; cuanto mayor sea ésta antes se producirá la formación de akaganeita.

Es un tema controvertido el precisar la salinidad crítica de la atmósfera necesaria para la formación de akaganeita en función del tiempo de exposición. Qué duda cabe que un estudio experimental en profundidad sobre esta cuestión resultaría del mayor interés.

Santana et al. [169] y Oh et al. [158] observaron la formación de akaganeita sobre acero al carbono durante el primer año de exposición para atmósferas marinas con velocidades de

depósito de cloruros próximas a 20 mg Cl⁻/(m²d), nivel que nos parece excesivamente bajo a tenor de los resultados obtenidos en nuestra investigación, donde no se observa la formación de akaganeita para un año de exposición a salinidades incluso de hasta 75 mg Cl⁻/(m²d). Tal vez pudieran servir de guía los resultados obtenidos en el proyecto MICAT [170], resumidos por Almeida et al. [171], tras exponer acero al carbono durante distintos tiempos de exposición (1-4 años) a numerosas atmósferas marinas con velocidades de depósito de cloruros muy distintas. De los resultados de este proyecto se desprende que parece existir un nivel crítico de salinidad atmosférica, próximo a 60 mg Cl⁻/(m²d), para que tenga lugar la formación de akaganeita al cabo de un año de exposición atmosférica [170]. Por ello, creemos que es muy probable que al cabo de un año de exposición ya pueda apreciarse la formación de akaganeita en la atmósfera de Cabo Vilano 75 de mayor velocidad de depósito de ion cloruro.

En la literatura se encuentra también información muy contradictoria sobre la formación de akaganeita en atmósferas marinas con altas velocidades de depósito y que la Tabla 31 recoge. Reiteramos la importancia de realizar el estudio mencionado anteriormente, utilizando con rigurosidad una misma metodología [172, 173].

Un indicador que nos permite valorar el carácter protector de la herrumbre formada en los diferentes ambientes de exposición utilizados es el índice de la capacidad protectora (α/γ^*), que representa la proporción de α -FeOOH con respecto al resto (γ^*) de fases cristalinas detectadas por DRX, en nuestro caso, γ -FeOOH y Fe₃O₄/ γ -Fe₂O₃.

$$\alpha/\gamma^* = \frac{\alpha\text{-FeOOH}}{\gamma\text{-FeOOH} + (\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3)} \quad (39)$$

Se estima que para valores de α/γ^* superiores a 1 la herrumbre tiene un comportamiento protector sobre acero patinable, ya que, la velocidad de corrosión es siempre inferior a 10 $\mu\text{m/año}$ [34, 174, 175].

Tabla 31: Formación de akaganeita en atmósferas marinas con elevada velocidad de depósito de iones cloruro [34, 158, 161, 170, 174]

| Ref. | Autores | Estación de ensayo | Velocidad de depósito | Formación de Akaganeita (β -FeOOH) |
|-------|-----------------|--------------------|-----------------------|---|
| [158] | Oh et al. | - | 81 | Sí (7 meses) |
| [176] | Ma et al. | - | 414 | Sí (9 meses) |
| [170] | Morcillo et al. | Leixões | 98 | No (1-4 años) |
| | | Ubatuba | 113 | Sí (1 año) |
| | | Limón | 220 | No (1-4 años) |
| | | A. do Cabo | 229 | No (1-2 años) |
| | | Cojimar | 104 | Sí (sólo en el 4º año) |
| | | Sines | 203 | Sí (1 año) |
| [34] | Kamimura et al. | - | 68 | Sí (después de 20 años) |
| [161] | Oh et al. | - | 107 | No (después de 16 años) |

La Tabla 32 muestra los valores del índice de capacidad protectora (α/γ^*) clasificados por ambientes de exposición y promediados para todas las composiciones de acero expuestas.

Tabla 32: Índice de capacidad protectora (α/γ^*) obtenido para cada una de las atmósferas empleadas, tras un año de exposición

| El Pardo | Madrid | Avilés | Kopisty | Cabo Vilano 30 | Cabo Vilano 75 |
|----------|--------|--------|---------|----------------|----------------|
| 0,23 | 0,21 | 0,26 | 0,29 | 0,22 | 0,25 |

Atendiendo a este criterio ninguna de las herrumbres se comporta de manera protectora tras un año de exposición. En realidad este resultado no es sorprendente porque el criterio protector del índice de capacidad protectora suele establecerse tras un periodo de 5-10 años de exposición, cuando el índice α/γ^* tiende a estabilizarse. En la Tabla 32 se puede apreciar cómo el SO₂ del

ambiente industrial de Kopisty parece favorecer ligeramente la formación de goetita y por ende, aumenta el carácter protector de la herrumbre. Wang et al. [177, 178] observaron un aumento en el carácter protector de la herrumbre formada sobre acero patinable tras el tercer año de exposición a un ambiente de carácter industrial, $87 \text{ mg SO}_2/(\text{m}^2\text{d})$, asociado a la desviación de la ley bilogarítmica [179, 180] ($C = At^n$, donde C es la corrosión del acero después de un tiempo t, y A y n son constantes). Se produjo una disminución en el exponente "n" acompañado de un cambio en la composición de la herrumbre, aumentando notablemente el contenido de goetita a expensas de la fase lepidocrocita.

La lluvia es capaz de disolver el SO_2 de la atmósfera, disminuyendo el pH del electrolito en contacto con el acero hasta un valor cercano a 4. En estas condiciones se favorece la disolución de lepidocrocita y, por tanto, su transformación final a goetita por precipitación durante el secado [42]. Castaño et al. [181] expusieron acero al carbono en un ambiente industrial con $19,75 \text{ mg SO}_2/(\text{m}^2\text{d})$, muy semejante al de Kopisty, durante 14 meses. Observaron un crecimiento parabólico de los productos de corrosión ($n < 0,5$), llegando a ser más protectores con el tiempo de exposición. Por tanto, los ambientes industriales moderados favorecen la formación de una herrumbre protectora puesto que aceleran la transformación de lepidocrocita a goetita.

En la literatura existe otro mecanismo que explica la influencia del SO_2 en el comportamiento protector de la herrumbre. Radica básicamente en las ideas de Copson [66], quien atribuyó la menor corrosión de aceros patinables en ambientes industriales al posible taponamiento que produce la precipitación de sulfatos básicos de cobre, níquel o cromo (elementos aleantes comunes en la composición del acero patinable) en los poros existentes en la herrumbre. Copson argumentaba que estos sulfatos básicos (Cu, Ni o Cr) se formaban preferentemente con respecto al sulfato de hierro, presente comúnmente en la capa de herrumbre formada en una atmósfera contaminada por SO_2 , debido a su mayor insolubilidad. Sin embargo, estos sulfatos de Cr, Ni y Cu nunca han sido identificados en la capa de herrumbre formada en la atmósfera, por lo que pensamos que este mecanismo carece de fundamento científico. Además, no explica el efecto de otros elementos aleantes que no precipitan en forma de sulfatos.

Una vez identificados los productos de corrosión en volumen (lepidocrocita, goetita y magnetita/maghemita) se hace necesario estudiar su distribución espacial en el espesor de la herrumbre. Si por la composición del acero o por el ambiente de exposición se localizaran de manera preferente los productos de corrosión en alguna zona determinada de la herrumbre, podríamos explicar por qué aceros con semejantes productos de corrosión en volumen experimentan diferentes corrosiones. Para ello, hemos analizado mediante espectroscopia microRaman la herrumbre formada sobre los aceros que han experimentado la mayor y menor corrosión en todos los ambientes de exposición. En el apartado de resultados experimentales, vimos que la corrosión atmosférica era función de la composición del acero: el acero al cobre (0,29 % Cu) presentó la mayor pérdida de masa en todos los ambientes de exposición, mientras que por el contrario el acero 6 (0,28 % Cu y 2,83 % Ni) disminuyó significativamente su corrosión. Por tanto, el estudio se ha focalizado preferentemente en estos dos aceros.

Todas las herrumbres analizadas por espectroscopía microRaman han mostrado generalmente dos capas, una interna de color gris oscuro y otra externa de color anaranjado, independientemente de las condiciones de exposición atmosférica y de la composición del acero. La capa interna corresponde a la herrumbre más próxima al sustrato de acero, mientras que la capa externa está localizada en la superficie de los productos de corrosión, es decir, en contacto con la atmósfera. En la Figura 83 se expone la estructuración en dos capas de la herrumbre formada sobre uno de los aceros ensayados.

La caracterización de los productos de corrosión se realizó de manera puntual, estableciéndose una línea de barrido (ver Figura 83) a lo largo de todo el espesor de la herrumbre. Esto impide realizar una cuantificación puesto que el área analizada corresponde únicamente al diámetro del haz del laser, $4 \mu\text{m}^2$, sin embargo, sí es posible asociar el color de la herrumbre a alguno de los oxihidróxidos u óxidos de hierro identificados por DRX en la herrumbre en volumen. Encontramos que la capa externa de color anaranjado muestra un espectro típico de lepidocrocita con picos o máximos Raman de buena definición, lo que permite una fácil asignación y denota un elevado grado de cristalinidad. Por el contrario, la capa interna de color grisácea muestra espectros Raman más amorfos, especialmente cuanto mayor es la proximidad al sustrato de acero, los picos están por tanto menos definidos, son más anchos, lo que dificulta la identificación de las fases e indica que los productos de corrosión son de menor cristalinidad.

La composición de la capa interna está formada predominantemente por goetita en la mayoría de los ambientes de exposición y, únicamente apreciamos una mezcla de goetita y lepidocrocita en las herrumbres formadas en los ambientes menos agresivos, rural y urbano. Sin embargo, aun en estas atmósferas un mayor tiempo de exposición haría evolucionar la herrumbre hasta localizar a la fase goetita en la zona más interna.

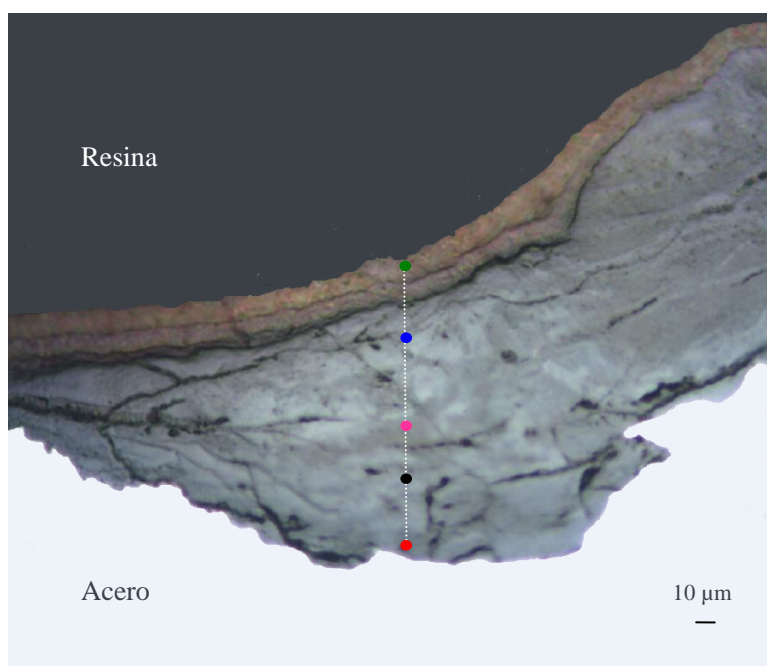


Figura 83: Estructura de la capa de herrumbre, observada por espectroscopía microRaman, formada después de un año de exposición del acero 1 (0,29 % Cu) en la atmósfera marina de Cabo Vilano 30

Además, hemos identificado un pico de escasa definición próximo a 718 cm^{-1} en la zona más interna de la herrumbre, muy ancho, de difícil asignación, lo que denota poco orden estructural. Este pico corresponde a uno de los máximos Raman representativos de la fase maghemita. La dificultad en su asignación corresponde a la estrecha relación estructural que existe entre magnetita y maghemita, siendo esta última una fase oxidada de la magnetita que mantiene su estructura cúbica. Los iones Fe^{2+} que presenta la fase magnetita en huecos octaédricos experimentan una oxidación a iones Fe^{3+} en la fase maghemita, de tal forma que ésta necesita generar vacantes para mantener la neutralidad eléctrica. Por tanto, es factible la presencia de magnetita no estequiométrica en la que no se haya producido una oxidación completa a maghemita. No obstante, esta magnetita no estequiométrica identificada se encuentra más próxima a maghemita.

Por último, nos gustaría comentar que las dos capas de herrumbre apreciadas por espectroscopía microRaman no siempre están tan bien definidas como el ejemplo de la Figura 83, es decir, no se corresponden a un sistema de dos únicas subcapas. En ocasiones hemos detectado lepidocrocita en la capa interna, como ya vimos por microscopía con luz polarizada (Figuras 78 y 79), incluso cierta alternancia entre goetita y lepidocrocita. Sin embargo, podemos afirmar que la tendencia general encontrada es una capa interna con presencia de goetita y una capa externa rica en lepidocrocita.

Como conclusión podemos confirmar que la estructuración de la herrumbre en capas, así como la naturaleza de los productos de corrosión en cada una de las subcapas, interna y externa, no depende del contenido aleante ni tan siquiera del ambiente de exposición. Se requiere un mínimo de agresividad en la atmósfera de exposición para apreciar una concentración mayoritaria de goetita en la capa interna tras únicamente un año de exposición.

En la literatura no abundan trabajos acerca de la composición de herrumbres a nivel estructural tras exposiciones atmosféricas de acero patinable a corto plazo. Antunes et al. [182] expusieron durante apenas tres meses acero patinable y acero al carbono en diferentes ambientes de Sao Paulo. No encontraron diferencias significativas en la composición de las herrumbres independientemente del tipo de acero y del ambiente de exposición; todas ellas presentaron semejante estratificación con tres zonas diferenciadas, una de color negro asociada a una mezcla de tres fases: lepidocrocita, goetita y magnetita, otra de color amarillo constituida por una mezcla de lepidocrocita y goetita y por último una zona roja rica en lepidocrocita. En otro estudio de mayor tiempo de exposición, Oh et al. [158] informaron de la composición existente en cada una de las dos capas de herrumbre formadas en una atmósfera marina suave, $17 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$, después de exponer acero al carbono durante 1 año. La capa interna estaba compuesta mayoritariamente por goetita mientras que la capa externa era principalmente lepidocrocita.

Para exposiciones a largo plazo (> 15 años) la concentración de goetita tiende a aumentar en la capa interna de la herrumbre de la misma forma que la lepidocrocita aparece prácticamente pura en la capa externa. Por otro lado, aparecen pequeñas concentraciones de maghemita localizadas en la capa interna que no superan el 5% en masa de la composición total [161].

Como resumen podemos manifestar que, una vez analizadas las diferentes herrumbres formadas en las diferentes combinaciones atmósfera/acero, hemos identificado semejantes composiciones en volumen de oxihidróxidos y óxidos de hierro (lepidocrocita, goetita y magnetita/maghemita), y análogas estratificaciones en dos subcapas, una interna en la que tiende a localizarse preferentemente la goetita y otra externa constituida mayoritariamente por lepidocrocita. Sin embargo, hasta este momento no hemos sido capaces de responder a la pregunta formulada anteriormente, ¿por qué diferentes aceros con productos de corrosión composicionalmente similares (tanto en volumen como en distribución), experimentan diferentes grados de corrosión?

Para poder explicar estas evidencias experimentales hemos recurrido a la técnica de espectroscopía Mössbauer, analizando en profundidad la herrumbre formada en los diferentes aceros expuestos en la atmósfera marina más corrosiva (Cabo Vilano 75). Esta elección se debió principalmente a dos razones: por un lado nos interesaba especialmente conocer el comportamiento de acero patinable en las atmósferas marinas, uno de los objetivos principales de esta investigación, y por otro, porque en la atmósfera marina de Cabo Vilano 75 es donde se aprecia con mayor claridad las diferencias en corrosión asociadas a la composición del acero. Las herrumbres seleccionadas para el análisis mediante espectroscopía Mössbauer son las que corresponden a las aleaciones de acero que han experimentado las mayores diferencias de corrosión en la atmósfera de Cabo Vilano 75: aceros patinables cuya composición no es convencional, es decir, aceros que poseen elevado contenido en Ni, acero 4 (1 % Ni), acero 5 (2 % Ni), acero 6 (3 % Ni) y acero 14 (0,5 % Cu, 2,5 % Ni y 0,5 % Cr), y acero de composición más próxima a la de un acero patinable convencional, acero 11 (0,5 % Cu y 0,5 % Cr).

Recordemos que a diferencia de la mayoría de técnicas espectroscópicas, la técnica de espectroscopía Mössbauer es capaz de identificar óxidos y oxihidróxidos de hierro nanofásicos con tamaño de partícula inferior a 15 nm (superparamagnéticos). En la Figura 84 se muestra un esquema de la composición de la herrumbre obtenida mediante espectroscopía Mössbauer en aquellos aceros. Los productos de corrosión identificados han sido lepidocrocita y goetita, destacando la ausencia de magnetita o maghemita, cuya presencia y contribución fue obtenida anteriormente mediante DRX y espectroscopía microRaman. Dado que fue identificada por DRX, no se trata de un óxido superparamagnético, por tanto, es probable que su proporción en la herrumbre sea inferior a la estimada por DRX, es decir < 5 %, pasando desapercibida en el espectro Mössbauer. Es de destacar que la técnica Mössbauer sería capaz de identificar

separadamente la presencia de magnetita o maghemita, ya que esta última no muestra la contribución magnética de los iones Fe^{2+}/Fe^{3+} localizados en huecos octaédricos.

Observamos en la Figura 84 cómo los aceros patinables no convencionales, con proporciones elevadas de Ni en su composición, presentan menor proporción de lepidocrocita, confirmándose lo que también apreciamos mediante DRX. Sin embargo, la espectroscopía Mössbauer revela un hecho de gran importancia, la fracción de goetita superparamagnética, es decir, goetita con un tamaño de partícula inferior a 15 nm, aumenta con el contenido de Ni en el acero, siendo máxima para el acero 6 con 3 % Ni. Por el contrario, el acero patinable 11 (convencional) sin Ni en su composición, no presenta goetita superparamagnética en la herrumbre, es decir, toda la goetita existente tiene un tamaño de partícula superior a 15 nm. Ésta se comporta de forma magnética a temperatura ambiente y es la fracción de goetita capaz de ser detectada por DRX.

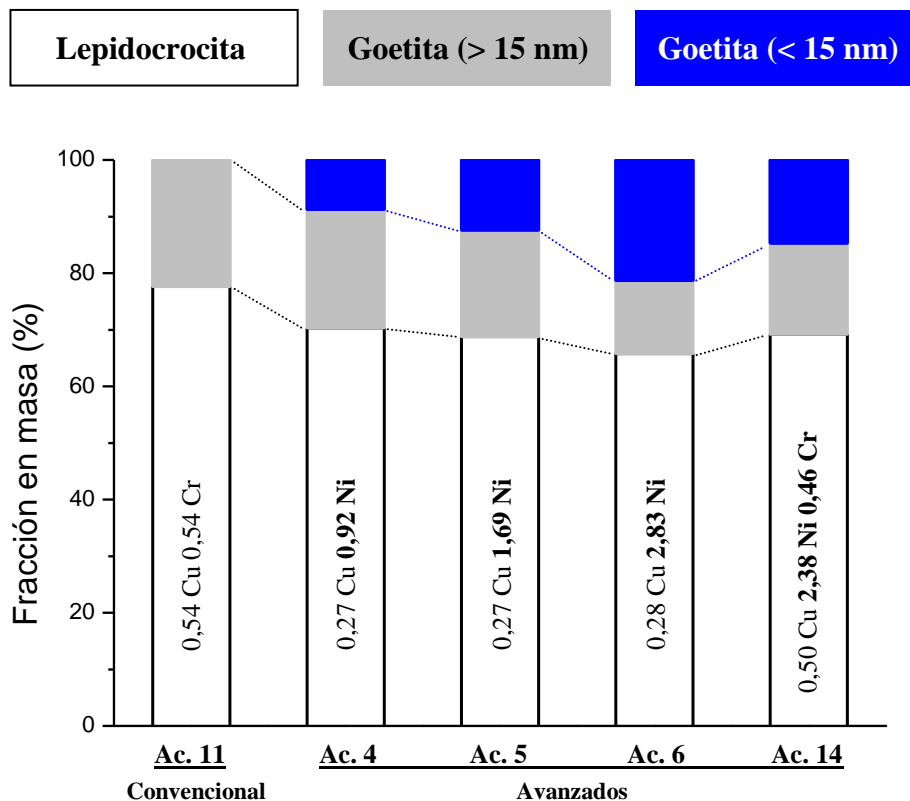


Figura 84: Cuantificación de los diferentes oxihidróxidos de hierro presentes en la herrumbre formada sobre los diferentes aceros expuestos a la atmósfera de Cabo Vilano 75

Anteriormente, a través de la técnica de espectroscopía microRaman conocimos que la goetita se concentraba preferentemente en la capa interna de la herrumbre. Por tanto, cuanto mayor sea la

fracción de goetita superparamagnética (< 15 nm) presente en la herrumbre, mayor será su compacidad, ejerciendo así un efecto barrera más efectivo al paso del electrolito a través de sus poros. Esto explica por qué los aceros fabricados con elevado contenido en Ni experimentan menor corrosión respecto a los aceros patinables convencionales, puesto que existe una correlación directa entre corrosión y fracción de goetita nanofásica (< 15 nm). Sin embargo, como ya habíamos comentado al considerar el índice de capacidad protectora α/γ^* , obtenido mediante DRX, la composición de la herrumbre aún está distante del grado de una protección. En ensayos de exposición de larga duración es habitual encontrar un 20 % de lepidocrocita y hasta un 80 % de goetita, cuantificada por espectroscopía Mössbauer, en herrumbres consideradas protectoras. En esta goetita, alrededor del 70 % presenta un carácter nanofásico [160, 183].

5.4 Efecto de los elementos aleantes

La finalidad de un estudio de corrosión atmosférica, en nuestro caso sobre aceros patinables, es tratar de prever su posible comportamiento en los diferentes tipos de atmósferas, de tal forma que podamos realizar un uso correcto y seguro de los mismos. Existen diferentes grados de composición de aceros patinables normalizados (ASTM A242, A588, A 709-HPS, etc), por lo que es necesario discriminar el efecto de cada elemento aleante en la resistencia a la corrosión atmosférica del acero, así como encontrar su proporción adecuada en el conjunto de la composición. Esto permite afinar la composición óptima para cada tipo de atmósfera de exposición, en aras de obtener una corrosión asumible para exposición sin pintar (6 $\mu\text{m}/\text{año}$), con el mínimo contenido de aleación.

La norma ASTM G101[51] aborda la predicción de la resistencia a la corrosión atmosférica de un acero patinable en función de su composición, es decir, de cada elemento aleante y su proporción en la aleación. Para ello establece dos índices de resistencia a la corrosión basados en dos fuentes de datos históricos de corrosión atmosférica de aceros patinables, uno de ellos realizado por Larrabee y Coburn [10] y el otro por Townsend [184]. Básicamente, consiste en el ajuste de los datos históricos de pérdida de masa por corrosión a la típica ecuación bilogarítmica ($C = At^n$, donde C es la corrosión del acero después de un tiempo t, y A y n son constantes), y tras un análisis estadístico obtener un índice (para cada fuente histórica de datos) que corresponde a una ecuación donde los elementos aleantes son las variables independientes.

Ambos índices son adimensionales, en una escala que va desde cero (nula resistencia a la corrosión atmosférica) hasta 10 (alta resistencia a la corrosión atmosférica).

Actualmente la norma ASTM G101 es la única guía disponible que cuantifica la resistencia a la corrosión atmosférica de aceros patinables en función de la composición. Sin embargo, es necesario considerar con cierta cautela las predicciones obtenidas debido a una serie de limitaciones que presenta la norma [185]. Por ejemplo, el índice de resistencia a la corrosión atmosférica obtenido a partir de los datos de pérdida de masa de Larrabee y Coburn no puede ser utilizado como método predictivo de la corrosión para nuestros aceros patinables fabricados en el CENIM. Se debe a que algunas de nuestras composiciones presentan una mayor carga aleante, principalmente en níquel, que los aceros de la fuente histórica (máximo contenido en níquel del 1,1 %). Por ello, hemos utilizado el índice de resistencia a la corrosión atmosférica obtenido a partir de los datos históricos de pérdida de masa de Townsend, que utilizó un mayor rango composicional, así como un mayor número de elementos de aleación, aunque las exposiciones atmosféricas fueron realizadas únicamente en ambientes industriales, lo que impide que tal comportamiento sea trasladable al resto de atmósferas.

La Figura 85 muestra los valores del índice de Townsend calculado para las composiciones de acero patinable consideradas en la presente tesis.

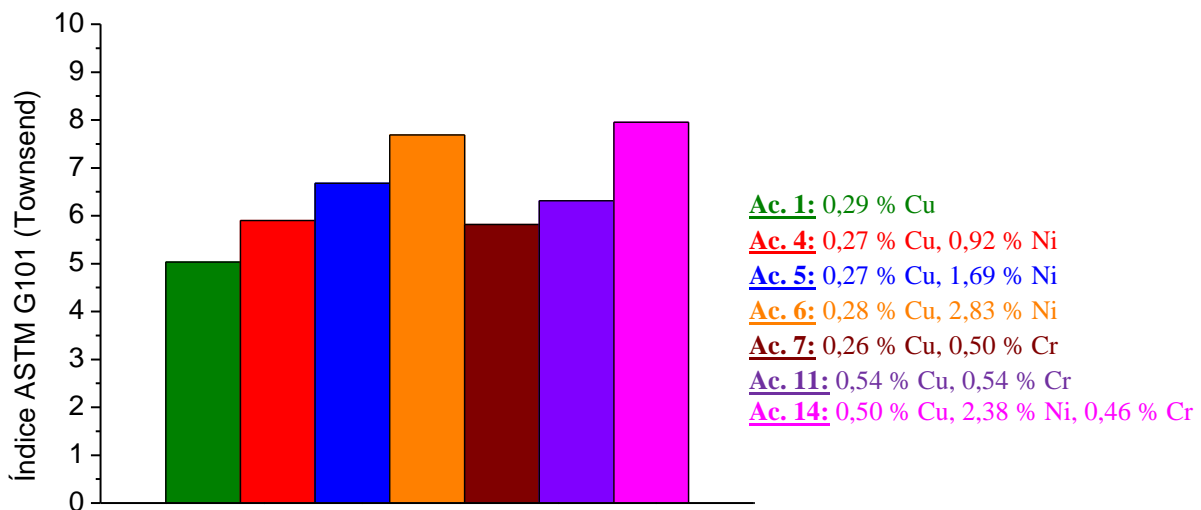


Figura 85: Índice de resistencia a la corrosión atmosférica de los aceros en función de su composición, según Townsend

Se observa como las composiciones de aceros patinables convencionales (aceros 7 y 11) presentan un índice de resistencia a la corrosión atmosférica próximo a 6, mientras que aceros más avanzados con altos contenidos en níquel (aceros 5, 6 y 14) aumentan la resistencia a la corrosión atmosférica hasta un índice comprendido en el rango de 7-8.

La Tabla 33 muestra las composiciones de acero que han sido utilizadas para conocer la influencia que los elementos aleantes (cobre, cromo y níquel) presentan, tanto de manera independiente como combinada, sobre la corrosión atmosférica para tiempos cortos de exposición (1 año).

Tabla 33: Composiciones de acero empleadas para observar el efecto de los elementos aleantes en la corrosión del acero

| <i>Aleantes</i> | <i>Acero</i> | <i>Composición</i> |
|------------------------------|--------------|--|
| Cobre | 7 | 0,26% Cu y 0,50 Cr |
| | 11 | 0,54% Cu y 0,54 Cr |
| Cromo | 1 | 0,29% Cu y 0,08 % Cr |
| | 7 | 0,26% Cu y 0,50 % Cr |
| Níquel | 1 | 0,27% Cu y 0,12 % Ni |
| | 4 | 0,27% Cu y 0,92 % Ni |
| | 5 | 0,27% Cu y 1,69 % Ni |
| | 6 | 0,28% Cu y 2,83 % Ni |
| Cobre, Cromo y Níquel | 14 | 0,50% Cu, 2,38 % Ni y 0,46 % Cr |

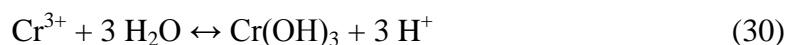
El efecto que produce el cobre sobre la corrosión atmosférica del acero ha sido evaluado utilizando dos niveles de composición, 0,26 % y 0,54 %, (aceros 7 y 11) en los que el contenido en cromo se mantiene en el 0,5 %. El aumento del contenido en cobre desde 0,26 % hasta 0,54 % en la composición del acero, no ha modificado sustancialmente la corrosión experimentada por el acero en ninguna de las atmósferas naturales consideradas: rural, urbana, industriales y marinas (ver Figura 35). Esto confirma estudios atmosféricos de larga duración realizados por otros investigadores [9, 10], que mostraban que el mayor efecto en la disminución de la corrosión del

acero se produce al realizar tan sólo pequeñas adiciones de cobre (~0,05 %) en la composición del acero. Adiciones mayores en el contenido de cobre disminuyen, pero en menor cuantía, la corrosión atmosférica del acero hasta alcanzar valores más o menos estacionarios de corrosión para contenidos de cobre próximos a 0,25 %. Por el contrario, el ensayo cíclico de humectación/secado Cebelcor ha mostrado que dicho aumento en la concentración de cobre (del 0,26 % al 0,54 %) disminuye, de modo importante, la corrosión del acero en todos los ambientes simulados (rural, urbano, industrial, marino suave y marino severo) (ver Figura 59).

El ensayo cíclico de humectación/secado SAE J2334, cuyo ambiente simula la atmósfera marina de alta salinidad (1 % NaCl), confirma plenamente lo obtenido en el ensayo Cebelcor para ambientes marinos, disminuyendo extraordinariamente la corrosión del acero con el aumento de cobre en su composición (del 0,26 % al 0,54 %) (ver Figura 66)

La influencia del cromo como elemento aleante en la corrosión atmosférica del acero ha sido evaluada con dos niveles de composición: 0,08 % y 0,50 %. Su efecto es bastante claro, un aumento en la concentración de cromo hasta un 0,50 % disminuye ligeramente la corrosión atmosférica en el acero en todas las atmósferas naturales consideradas: rural, urbana, industriales y marinas (ver Figura 35). En la literatura se informa del efecto beneficioso que presenta el cromo en la corrosión atmosférica del acero para ensayos de larga duración [186]. Sin embargo, también se encuentran estudios que hablan del efecto negativo que presenta el cromo en la composición de los aceros patinables expuestos en la atmósfera. Así, ya en los primeros estudios de Larrabee y Coburn [10] se observó un efecto perjudicial de contenidos en cromo próximos al 0,5 % cuando el contenido en cobre del acero era del 0,05 %. El efecto perjudicial desaparecía con un contenido en cobre del acero de tan sólo 0,1 % (Figura 86) [187].

Kimura et al. [77] postulan que al ser un catión trivalente disminuye el pH del medio en la reacción de hidrólisis con el agua, lo que aumenta la corrosión del acero en ambientes atmosféricos con velocidades de depósito superiores a $3 \text{ mg Cl}^- / (\text{m}^2 \text{d})$.



Sin embargo, en una atmósfera marina, la acumulación de iones cloruro en la capa interna de la herrumbre también produce una disminución en el pH, con lo que es difícil separar ambas

contribuciones. En efecto, cuando se humedece la capa de herrumbre y la corrosión progresa en condiciones de alta salinidad atmosférica, el pH también decrece a causa de la hidrólisis oxidativa de los cationes metálicos [84, 188]



Posteriormente, los grupos hidroxilo (-OH) en la superficie de la herrumbre (es decir, FeOOH) cambian a $-\text{OH}_2^+$ dando lugar a una carga positiva en la capa de herrumbre [189], lo que hace que ésta presente selectividad aniónica, migrando con facilidad los iones Cl^- a la interfase acero/herrumbre.

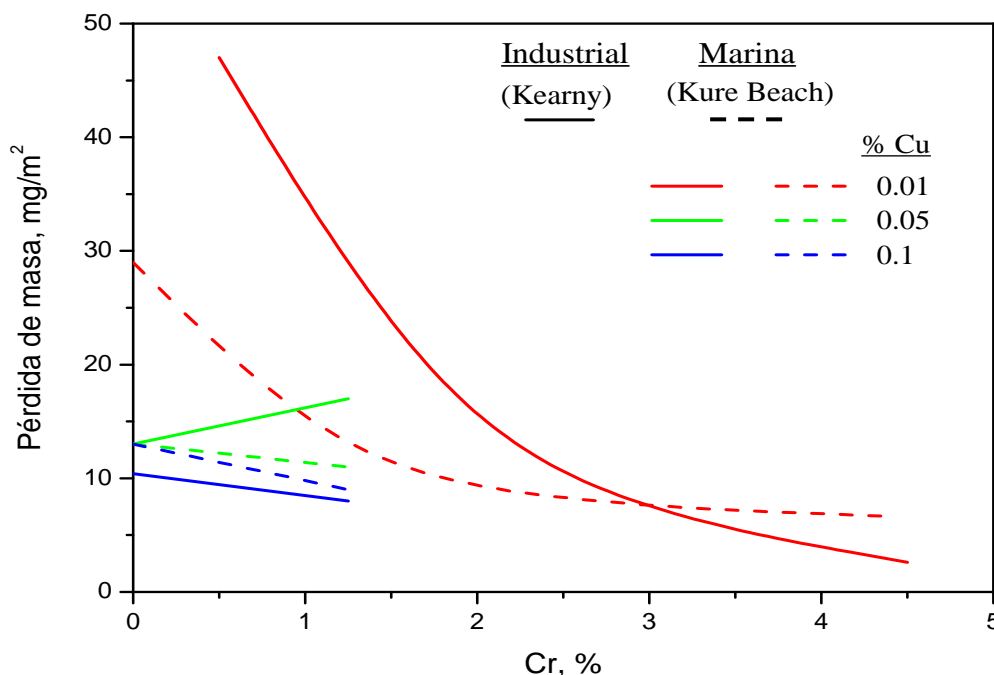


Figura 86: Efecto del contenido en cromo en la corrosión atmosférica del acero patinable con distintos contenidos en cobre, en dos tipos de atmósfera, industrial y marina [187]

El efecto negativo del cromo no ha sido observado en nuestros ensayos de corrosión atmosférica en ninguna de las dos atmósferas marinas consideradas (Cabo vilano 30 y Cabo Vilano 75), si bien hay que hacer constar que el contenido en cobre de nuestros aceros era del 0,3 %. Mayores tiempos de exposición del acero en la atmósfera marina o velocidades de depósito superiores a 75 mg $\text{Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$ (salinidad de la atmósfera marina de Cabo Vilano 75), podrán quizás confirmar

o no las observaciones realizadas por Kimura et al. [77]. Contrariamente, en los resultados obtenidos en los dos ensayos cíclicos de humectación/secado (Cebelcor y SAE J2334) hemos observado que el aumento en el contenido de cromo aumenta notablemente la corrosión del acero, prácticamente en todas las atmósferas simuladas, especialmente cuanto mayor es el nivel de salinidad (Figuras 59 y 66). Este efecto se puede atribuir a una disminución del pH en la interfase acero/herrumbre debido a la presencia de cromo en el acero. Al menos en el ambiente marino simulado del ensayo cíclico SAE J2334, la disminución del pH en la interfase debe producirse en el acero, tenga o no cromo, por la presencia de iones cloruro, ya que ha podido identificarse a la fase akaganeita (β -FeOOH) y es conocido que su formación se produce a pH inferior a 3 [190]. Por ello, en el caso del acero con cromo debe producirse un entorno químico más agresivo en la interfase, por la presencia de iones Cl^- y Cr^{3+} , superponiéndose los dos efectos antes mencionados.

Por último, en la Figura 86, también podemos observar como para concentraciones de cromo superiores al 3 % la corrosión atmosférica se hace mínima y tiende a estabilizarse. Balasubramanian et al. [74] justificaron este hecho mediante la síntesis de goetita dopada con diferentes concentraciones de cromo. En ausencia de cromo los cristales de goetita tienen forma de aguja y un tamaño de partícula próximo a los 200 nm, por el contrario para concentraciones de cromo superiores al 3 % los cristales de goetita son elípticos y su tamaño de partícula disminuye considerablemente hasta 10 nm. Además de este hecho, Yamashita et al. [191] encontraron que para estas concentraciones de cromo ($> 3\%$) la herrumbre experimenta un cambio desde selectividad aniónica a catiónica, es decir, pasa de fijar cargas positivas a negativas, lo que hace que los iones Cl^- experimenten cierta repulsión por la herrumbre, dificultando su acceso a la interfase acero/herrumbre.

El efecto que el níquel ejerce sobre la corrosión atmosférica del acero ha sido evaluado modificando su contenido en cuatro niveles composicionales: 0,12 %, 0,92 %, 1,69 % y 2,83 %. La presencia de níquel en la composición del acero ha disminuido considerablemente la corrosión atmosférica en todas las atmósferas consideradas: rural, urbana, industriales y marinas, tras únicamente un año de exposición (Figura 35). La resistencia a la corrosión atmosférica aumenta con el contenido en níquel del acero, de tal forma que el acero con 2,83 % Ni (acero 6)

muestra la menor corrosión. La Figura 87 presenta un ejemplo representativo de la influencia que el contenido en níquel produce en la corrosión atmosférica.

El ensayo acelerado de corrosión Cebelcor confirma también, la influencia positiva que el elemento aleante níquel ejerce sobre la corrosión del acero (ver Figura 59). No obstante, la disminución de la corrosión del acero parece estabilizarse a concentraciones de níquel superiores al 1 % en los ambientes simulados rural, urbano, industrial y marino suave. En ambientes de mayor salinidad, como el ambiente marino severo simulado en el ensayo Cebelcor (ver Figura 59) o el ambiente salino del ensayo SAE J2334 (ver Figura 66), la corrosión del acero disminuye al aumentar el contenido de níquel, de la misma forma que ocurría en los ensayos atmosféricos.

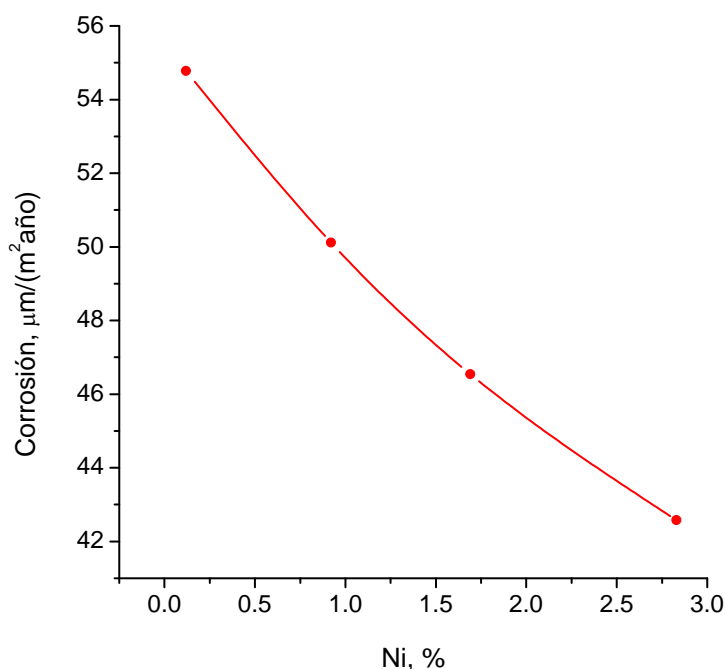


Figura 87: Influencia del Ni en la corrosión atmosférica del acero en la atmósfera marina de Cabo Vilano 75

Por último, analizamos la contribución conjunta del cobre, cromo y níquel en la composición del acero 14 (**0,50% Cu**, **2,38 % Ni** y **0,46 % Cr**). Hemos seleccionado los más altos niveles de concentración de los elementos aleantes para acentuar el efecto que, de una u otra forma, hemos apreciado en los ensayos de corrosión atmosférica y en los ensayos cíclicos de humectación/secado. Podemos afirmar que la corrosión del acero está ligada fundamentalmente a

la proporción de níquel, que el efecto del cromo es muy pequeño, aumentado sólo ligeramente la corrosión del acero debido al alto contenido en níquel de la aleación: un porcentaje medio de incremento de la corrosión del 3 % en los ensayos atmosféricos y un porcentaje algo superior, 10 %, tratándose del ensayo cíclico Cebelcor. Queremos destacar que el efecto del cromo ha sido obtenido después de normalizar la contribución del níquel, ya que el acero 6 y el acero 14 no presentan exactamente el mismo contenido en níquel.

En el ambiente de severa salinidad del ensayo cíclico SAE J2334, la presencia de cromo en la composición del acero es considerablemente perjudicial para la resistencia a la corrosión, hecho que no se observa en el ensayo Cebelcor a la mayor concentración salina.

Si bien habrá que esperar a tener datos de corrosión atmosférica de mayor duración y velocidades de corrosión en estado estacionario, de todo lo comentado con anterioridad, correspondiente a un año de exposición atmosférica, podemos anticipar que la aplicación de aceros patinables convencionales (aceros 7 y 11) en atmósferas rurales, urbanas e industriales moderadas puede ser aconsejable. En cambio, en atmósferas industriales con velocidades de depósito de SO_2 superiores a $20 \text{ mg}/(\text{m}^2\text{d})$ convendría aumentar la proporción de cromo y especialmente la de níquel en una proporción acorde a la agresividad de la atmósfera. En atmósferas marinas, con velocidades de depósito de iones cloruro superiores a $3 \text{ mg}/(\text{m}^2\text{d})$, resulta imprescindible la adición de níquel al acero (1-3 %), y la eliminación completa del cromo, confirmándose la filosofía de diseño de aceros patinables avanzados para uso en atmósferas marinas seguida por Nippon Steel [188, 192, 193].

Los ensayos de pérdida de masa son absolutamente esenciales en los estudios de corrosión atmosférica y constituyen el método más fiable para la selección de una u otra composición de acero. Son por tanto, los ensayos que finalmente corroboran mediante datos reales de campo las diferentes teorías sobre la acción de los elementos aleantes en la corrosión atmosférica de los aceros patinables. No obstante, a pesar de resultar imprescindibles para la aplicación práctica de los aceros patinables, no informan sobre las causas y mecanismos de los procesos de corrosión atmosférica. Esta carencia la hemos tratado de solventar en nuestra investigación por ejemplo mediante ensayos electroquímicos, tratando de conocer el papel que desempeñan los elementos aleantes en el proceso corrosivo. Los ensayos electroquímicos de polarización sobre los aceros

desnudos nos han mostrado (ver Figura 88) que los diferentes aceros fabricados no presentan comportamientos electroquímicamente muy diferentes, es decir, la resistencia a la transferencia de carga en la corrosión del acero desnudo (sin exponer) no parece estar afectada por pequeños cambios composicionales realizados mediante la adición de elementos aleantes como el Cu, Cr y Ni. Así pues, el efecto de los elementos aleantes en el aumento de la resistencia a la corrosión atmosférica debe centrarse en el papel que ejercen sobre la herrumbre o película de productos de corrosión.

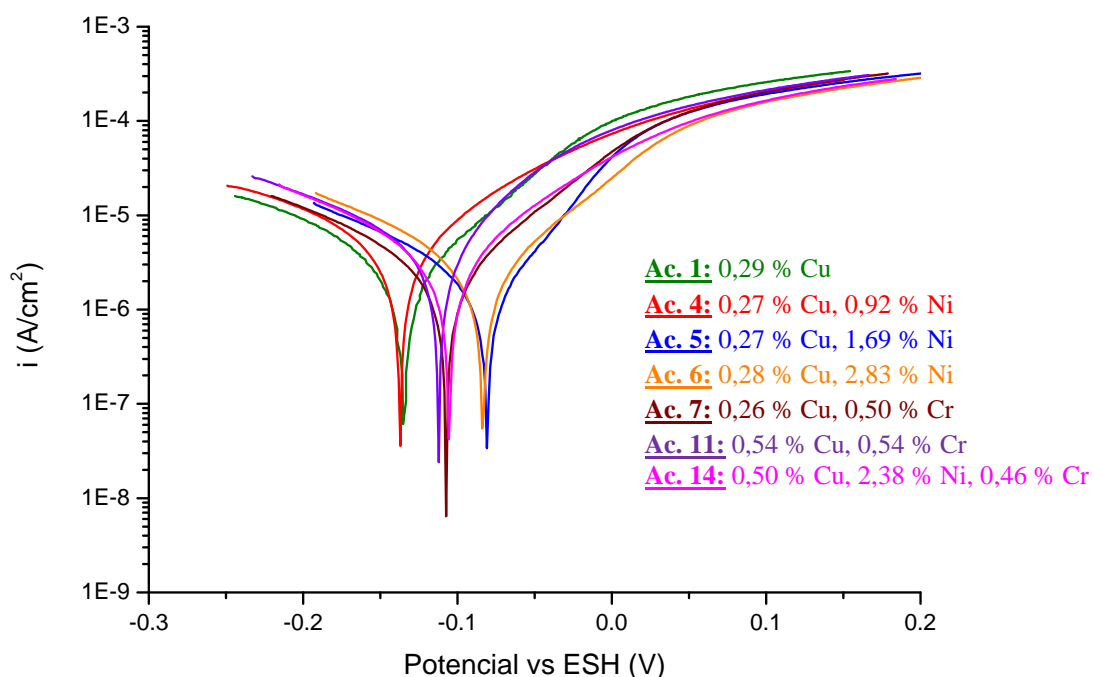


Figura 88: Curvas de polarización obtenidas con electrodo de disco rotatorio de los aceros considerados en 0,01 M NaCl

De acuerdo con Stratmann et al. [73, 194] la adición de cobre al acero retrasa la cinética de la reacción catódica de reducción del oxígeno durante el período de secado de la capa de herrumbre, de ahí la importancia de la existencia de ciclos de humectación y secado en el funcionamiento de los aceros patinables. Ello es debido a que la incorporación de cobre a las fases de herrumbre cambiaría la conductividad electrónica de la herrumbre (Fe_2CuO_4 , aislante, vs. Fe_3O_4 , conductor) y/o sus propiedades electro-catalíticas.

Para el caso del cromo, desde el punto de vista electroquímico Kamimura y Stratmann [81] señalan que la adición de Cr al hierro del mismo modo que en el caso del cobre, decrece

notablemente el consumo de oxígeno durante el período de secado, limitando la reacción de transferencia de carga.



Además, aunque de un modo secundario, la presencia de cromo inhibe la reducción de la herrumbre durante la etapa de humectación decreciendo la formación de estados Fe^{2+} ($\text{Fe}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}$) en la estructura de lepidocrocita.



Si convenimos que una herrumbre protectora se diferencia de otra, que no lo es, por su superior compacidad, asociada a una mayor proporción en su composición de goetita nanofásica, con un tamaño de partícula inferior a 15 nm (superparamagnética), podríamos concluir que los elementos aleantes favorecen la disminución del tamaño de partícula durante la cristalización de la fase goetita. Si esto es así, los elementos aleantes tendrían dos alternativas para actuar en el proceso de cristalización: a) disminuyendo el radio crítico o tamaño mínimo necesario donde la variación de la energía libre comienza a favorecer la nucleación de goetita y b) distorsionando o desmoronando la estructura cristalina de la fase goetita por formación de una solución sólida sustitucional (los elementos aleantes sustituirían posiciones de la red cristalina que deberían ser ocupadas por el hierro) o intersticial (los elementos aleantes se encuentran situados en los intersticios de la estructura cristalina).

La disminución del radio crítico puede ocurrir si los elementos aleantes actúan como agentes nucleantes, favoreciendo la nucleación heterogénea. Significa que los iones de hierro (Fe^{2+} o Fe^{3+}), generados por la oxidación del acero, y los respectivos contraiones constituyen una disolución sobresaturada a partir de la cual se formará el primer núcleo cristalino, preferentemente en aquellos lugares donde la composición es diferente al hierro, ya sea en la superficie de acero o en gérmenes de iones aleantes (partículas con un radio inferior al crítico que todavía no constituyen un núcleo). Este mecanismo es perfectamente viable, los elementos aleantes podrían favorecer la nucleación de goetita en un mayor número de lugares de reacción, distribuyéndose uniformemente por toda la superficie del acero y disminuyendo el tamaño de partícula respecto a la nucleación homogénea (en ausencia de elementos aleantes). Sin embargo,

este mecanismo no diferencia el efecto de los elementos aleantes y no explicaría por qué unos elementos aleantes favorecen la formación de goetita nanofásica y otros no.

Respecto a la segunda alternativa, es decir, distorsión o desmoramiento de la estructura cristalina de la fase goetita, requiere que los elementos aleantes, en forma de iones, pasen a formar parte de su estructura cristalina y para que esto ocurra es condición necesaria una previa disolución de los mismos en el medio.

La Tabla 34 muestra los potenciales estándar de reducción (serie electroquímica) de los diferentes elementos aleantes que hemos utilizado para la fabricación de los aceros patinables [195], así como su proporción en peso en la composición de un acero patinable convencional (ASTM A588 B). Valores de potencial de electrodo (potencial de corrosión del acero patinable) superiores al potencial estándar correspondiente (Me^{n+}/Me^0) favorecen la oxidación, siendo estable la forma iónica (Me^{n+}). Por el contrario, cuando el potencial de electrodo es inferior al potencial estándar correspondiente, la reacción de reducción está favorecida y es estable la forma metálica (Me^0) [111].

Tabla 34: Serie electroquímica de los elementos aleantes utilizados en la fabricación de los aceros patinables

| ASTM A588 B (% en peso) | Semirreacción de reducción ($Me^{n+} + n e^- \leftrightarrow Me^0$) | Potencial estandar (E^0/mV vs. ECS) |
|----------------------------|---|---|
| Cu: 0,2-0,4 | $Cu^{2+} + 2 e^- \leftrightarrow Cu^0$ | 101 |
| Ni: 0,5 | $Ni^{2+} + 2 e^- \leftrightarrow Ni^0$ | -498 |
| Fe: ~ 97 | $Fe^{2+} + 2 e^- \leftrightarrow Fe^0$ | -688 |
| Cr: 0,4-0,7 | $Cr^{3+} + 3 e^- \leftrightarrow Cr^0$ | -985 |

Si comparamos el potencial estándar de cada elemento aleante con respecto al del hierro, observamos que el cromo es el elemento aleante más activo, posee incluso más avidez a disolverse que el hierro y por tanto, desde el punto de vista termodinámico, su disolución está favorecida. Por el contrario, el cobre es el elemento aleante más noble, requiere potenciales de corrosión superiores a 101 mV vs. ECS para estabilizar su forma iónica (Cu^{2+}) en disolución, es decir, condiciones más oxidantes que no siempre parecen alcanzarse. Por último, el níquel,

aunque ligeramente menos activo que el hierro, presenta un valor de potencial estándar (-498 mV vs. ECS) suficientemente activo como para oxidarse en cualquiera de los medios atmosféricos considerados.

El ensayo cíclico de humectación/secado Cebelcor nos ha permitido seguir la evolución que experimenta el potencial de corrosión de los distintos aceros patinables en cada medio simulado, durante todo el ensayo (ver Figura 26). Inicialmente observamos que el potencial de corrosión presenta valores negativos, desde -300 mV vs. ECS (ambiente rural simulado) hasta -500 mV vs. ECS (ambiente marino severo simulado). Por tanto, desde los primeros estadios de corrosión, a excepción del cobre, todos los elementos aleantes, junto con el hierro, tienen tendencia a oxidarse y pueden pasar a formar parte de la disolución en su forma iónica (Fe^{2+} , Cr^{3+} y Ni^{2+}). A partir de este momento, nuevos ciclos de humectación y secado van polarizando anódicamente el potencial de corrosión haciendo que éste adopte valores más nobles, tendiendo a estabilizarse en unos u otros valores de potencial en función de la agresividad del medio [108, 196, 197]. Sin embargo, no en todos los ambientes simulados se han alcanzado potenciales de corrosión superiores a 101 mV vs. ECS, necesarios para producir la oxidación de cobre a su forma iónica Cu^{2+} . Únicamente se han alcanzado valores de potencial de corrosión superiores al potencial estándar del par ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$) en aquellos ambientes (rural, urbano e industrial) en los que la herrumbre formada sobre acero patinable, presentó un carácter más protector, con potenciales de corrosión próximos a los 200 mV vs. ECS. Parece que la oxidación de cobre requiere que la herrumbre ejerza cierta protección sobre el acero base, para alcanzar así condiciones suficientemente oxidantes para disolverse en el medio. Es decir, si se incorpora en la red cristalina de la fase goetita debe ser un proceso lento porque las condiciones oxidantes requieren de un elevado grado de polarización anódica. Por tanto, parece más factible que el cobre actúe como un agente nucleante, disminuyendo el radio crítico de la incipiente estructura cristalina de goetita, a que lo haga como un elemento distorsionador de la misma. Un resultado que quizás apoye esto último, es haber observado que la corrosión del acero disminuye con el aumento de cobre en los ambientes marinos simulados (SAE J2334 y marino severo (Cebelcor)), donde el potencial de corrosión es inferior al potencial estándar del par ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$). En cambio, a diferencia del cobre, los iones Cr^{3+} y Ni^{2+} son estables desde el inicio de la corrosión, siendo muy factible que contribuyan en la distorsión de la fase goetita.

Un factor que hasta ahora no hemos tenido en cuenta es el tamaño del radio iónico de los elementos aleantes. La Tabla 35 muestra los radios iónicos de los elementos aleantes cuando forman parte de estructuras cristalinas ocupando huecos octaédricos (índice de coordinación 6) [195].

Tabla 35: Radio iónico de los iones correspondientes a los elementos aleantes con índice de coordinación 6

| Elemento aleante | Radio iónico (R_i) (Å) | $R_i (Me^{n+}) / R_i (Fe^{3+})$ |
|-----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Cu^{2+} | 0,73 | 1,33 |
| Ni^{2+} | 0,69 | 1,25 |
| Fe^{3+} | 0,55 | 1 |
| Cr^{3+} | 0,62 | 1,13 |

La estructura cristalina de la goetita consiste en un empaquetamiento hexagonal compacto de aniones (O^{2-} y OH^-) apilados a lo largo de la dirección [010], con los iones Fe^{3+} ocupando la mitad de los huecos octaédricos. Cada ion Fe^{3+} está rodeado de tres aniones O^{2-} y tres aniones OH^- , formando unidades octaédricas tipo $FeO_3(OH)_3$, cuya disposición se utiliza habitualmente para describir a la estructura cristalina de la fase goetita de la siguiente manera: dobles cadenas de octaedros que están ocupados por iones Fe^{3+} , separadas a su vez por dobles cadenas de octaedros que se encuentran desocupados [27].

Si el tamaño del radio iónico de los elementos aleantes es similar o inferior al volumen que ocupa el ion Fe^{3+} en los huecos octaédricos, los iones de los elementos aleantes podrán sustituir físicamente a los iones Fe^{3+} , de lo contrario no tendrían otra posibilidad más que alojarse en los intersticios que constituyen las dobles cadenas de octaedros vacíos. De acuerdo a esto, el ion Cr^{3+} es un buen candidato a la sustitución de iones Fe^{3+} en huecos octaédricos, mientras que los iones Ni^{2+} y Cu^{2+} tienen más posibilidades de alojarse en las dobles cadenas de octaedros vacantes, ya que poseen volúmenes superiores al 25 % respecto al hueco octaédrico que ocupa el ion Fe^{3+} .

En la actualidad se están aplicando nuevas técnicas que requieren el uso de radiación sincrotrón para elucidar la estructura de la herrumbre a nivel atómico (nanoestructura). Concretamente Kimura et al. [77, 84, 198], mediante espectroscopía de estructura fina por absorción de rayos X (XAFS), indican que el cromo puede formar unidades de octaedros tipo $\text{Cr}(\text{O},\text{OH})_6$ en la herrumbre durante las etapas iniciales de corrosión (entre dos semanas a un año). Sin embargo, éstas se encuentran fuertemente distorsionadas dentro de la nanoestructura que conforman las unidades de octaedros tipo $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$, con lo que sugieren que los átomos de cromo no sustituyen a los átomos de hierro en la estructura cristalina de la fase goetita, es decir, no forman una solución sólida sustitucional [199]. Yamashita et al. [79, 80] especificaron aún más, localizando los iones Cr^{3+} enlazados a iones O^{2-} en las dobles cadenas vacantes sin presentar ninguna geometría definida, lo que parece confirmar la formación de una solución sólida intersticial. Por tanto, indican que el ion Cr^{3+} puede formar aniones complejos si se enlaza con un número elevado de iones O^{2-} , CrO_x^{3-2x} . Estos iones complejos serían voluminosos con lo que harían colapsar la estructura y formarían cristales ultrafinos de goetita. La herrumbre fijaría carga negativa, presentaría selectividad catiónica y dificultaría la penetración de iones Cl^- o SO_4^{2-} al presentar carga negativa. Más tarde Konishi et al. [200] indicaron que el cromo, en realidad, no se encuentra posicionado en un lugar específico de la estructura cristalina de un constituyente de la herrumbre, sino que el cromo o bien una molécula o anión que contenga al cromo, se localiza en la superficie de los límites de grano de las partículas cristalinas de la herrumbre.

A diferencia del Cr^{3+} , los iones Ni^{2+} parecen encontrarse localizados en un lugar específico de la estructura cristalina de algún constituyente de la herrumbre, que en principio podría ser magnetita o akaganeita. Kimura et al., [84] son partidarios de que los iones Ni^{2+} se encuentran situados en huecos octaédricos correspondientes a la estructura de la magnetita, de tal forma que sustituye parcialmente a iones Fe^{2+} y estabiliza una nueva fase en la herrumbre, Fe_2NiO_4 . Inicialmente se forman nuevas unidades de $(\text{Fe},\text{Ni})\text{O}_6$ que alteran la morfología de la herrumbre, precipitando Fe_2NiO_4 , lo que proporciona mayores lugares para la nucleación de la nanoestructura de $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$, formando una herrumbre densamente empaquetada por granos finos. Sin embargo, la razón a la cual atribuyen el beneficio de alear aceros patinables con elevados contenidos en Ni radica en que esta nueva fase (Fe_2NiO_4) presenta selectividad catiónica, incrementando la carga negativa en la superficie de la herrumbre con respecto a una formada únicamente por FeOOH . La incorporación de iones divalentes, Ni^{2+} , dentro de la capa

interna de la herrumbre produce un descenso en el punto isoeléctrico de la misma de 10,3 a 5,8, ya que se encuentran sobre lugares con carga efectiva negativa comparado con los iones trivalentes [85, 86]. Por tanto, favorecen el cambio hacia una selectividad catiónica de la herrumbre interna donde ésta acumula Na^+ en lugar de Cl^- , formándose FeOO^-Na^+ , que impide un descenso del pH en la interfase metal/herrumbre. En otras palabras, los iones cloruro son expulsados de la interfase metal/herrumbre, protegiéndolo durante un mayor periodo de tiempo en ambientes de elevada salinidad.

En cuanto al cobre resulta sorprendente la escasa atención recibida en los estudios nanoestructurales de herrumbres atmosféricas realizados mediante radiación sincrotrón. No hemos encontrado estudios relevantes que indiquen su posible disposición dentro de la red cristalina de la fase goetita, a la que asociarle el efecto beneficioso que genera el cobre en la resistencia a la corrosión atmosférica de aceros patinables. Únicamente algún estudio comenta que se produce la precipitación de fases de CuO_x , lo que aumenta el número de lugares de nucleación, disminuye el tamaño de partícula y acaba generando una herrumbre densamente empaquetada. Parecen indicar que el cobre se sitúa en las dobles cadenas de octaedros vacantes de iones Fe^{3+} [84]. Sin embargo, esta información no procede de un análisis detallado de espectros XAFS como ocurre con el cromo y el níquel.

5.5 Efecto del tipo de ambiente (atmósfera)

Naturalmente, las condiciones medioambientales afectan en gran medida al comportamiento atmosférico de los aceros patinables. Sin embargo, está afirmación que hoy en día nos parece obvia, no siempre lo fue. Por ejemplo, Kihira y Kimura [201] comentan que en Japón existía una creencia errónea dentro de la industria del acero acerca del comportamiento en la atmósfera de los aceros patinables. Pensaban que la herrumbre formada sobre estos aceros tenía un comportamiento casi "mágico" e impedía que la corrosión del sustrato de acero patinable progresase en cualquier ambiente en el que fuera expuesto. A pesar de la opinión de los investigadores científicos, que ya en la década de los años 50 (Copson [138], Larrabee [131] y Laque [202]) habían comprobado experimentalmente el efecto del tipo de atmósfera en el comportamiento de los aceros patinables, aquel pensamiento se extendió hasta la década de los años 70. Debido a ello, en las etapas iniciales de introducción de los aceros patinables en la

industria de la construcción, estos aceros se usaron en atmósferas marinas o costeras e incluso en inmersión en agua de mar, donde no se forma una capa de herrumbre protectora y el acero patinable se corroe de igual manera que el acero al carbono [201]. Por tanto, no resulta extraño que exista en Japón un elevado porcentaje de estructuras de acero patinable en estado deficiente debido a la corrosión atmosférica, llegándose a reducir el tiempo de vida en servicio de la estructura hasta un 20 % respecto al establecido inicialmente [140]. Por supuesto, existían muchas otras aplicaciones del acero patinable en atmósferas de moderada agresividad, donde el comportamiento atmosférico de la estructura era óptimo, formando una capa de herrumbre de escaso espesor, uniforme, compacta y protectora, que aumentaba la durabilidad de la estructura.

Dada la ambigüedad del término "moderada agresividad", existe actualmente cierta incertidumbre en cuanto a los límites de aplicación de los aceros patinables y esto es debido, principalmente, al hecho de que las atmósferas inicialmente eran clasificadas mayoritariamente en términos puramente cualitativos (rural, urbana, industrial, o marina), basados en una apreciación subjetiva de los factores contaminantes y omitiendo, en ocasiones, la variable de humedad relativa del ambiente [91]. De esta forma, diferentes autores [90, 177] podían clasificar varias atmósferas con semejantes niveles de contaminación de manera distinta (especialmente atmósferas urbanas o industriales), con lo que extraían conclusiones contradictorias acerca de la aplicación de aceros patinables en la atmósfera.

Conviene recordar que un acero patinable expuesto a la atmósfera no debe experimentar una corrosión estacionaria superior a $6 \mu\text{m/año}$ durante su vida en servicio, de lo contrario esa atmósfera sería considerada inadecuada para el uso del acero patinable sin pintar. Partiendo de esta premisa, que hemos ido pormenorizando a lo largo de la presente tesis, entraremos a valorar la idoneidad de usar o no acero patinable, en función de la atmósfera de exposición, a partir del comportamiento de nuestros aceros patinables fabricados en el CENIM, expuestos durante 1 año a las diferentes atmósferas consideradas en el estudio: El Pardo, Madrid, Avilés, Kopisty, Cabo Vilano 30 y Cabo Vilano 75 (ver Tabla 11).

La corrosión estacionaria se obtiene a partir de ensayos de exposición atmosférica de larga duración (por lo general > 10 años), tras realizar un ajuste de los datos de pérdida de masa a ecuaciones predictivas, p.ej. ecuación de decrecimiento exponencial. Por tanto, la corrosión

atmosférica de acero patinable tras 1 año de exposición difiere de la corrosión en estado estacionario. No obstante, el dato del 1^{er} año de exposición, es un dato de valiosa información que permite evaluar la corrosividad del ambiente, ya que comprende la reacción inicial del acero desnudo previamente a la formación de la capa de herrumbre. Además, coincide con la definición del parámetro o constante A, que forma parte de la ecuación predictiva más empleada en corrosión atmosférica

$$C = At^n \quad (40)$$

donde C es la corrosión del acero después de un tiempo t, y A y n son constantes.

En la atmósfera rural de El Pardo y la atmósfera urbana de Madrid, los aceros patinables convencionales han experimentado corrosiones en torno a 10 μm después de un año de exposición. Para que este valor de corrosión fuera mantenido en el tiempo (corrosión estacionaria), la herrumbre debería desprenderse a medida que el acero se corroe. Sin embargo, la herrumbre formada es compacta y adherente, con lo que ejercerá un efecto barrera que irá atenuando la corrosión en mayor o menor medida hasta alcanzar un valor estacionario muy probablemente inferior a 6 $\mu\text{m}/\text{año}$. Si bien la presencia de níquel en los aceros patinables avanzados disminuye significativamente la corrosión en esos ambientes, todo indica que no sería necesaria su aplicación, y que bastaría con la aplicación de aceros patinables convencionales.

Las dos atmósferas industriales consideradas, Avilés y Kopisty, presentan un mayor grado de corrosividad con respecto a las dos atmósferas anteriores (El Pardo y Madrid), debido principalmente a dos factores: a) un mayor tiempo de humectación (~ 45%) y b) la presencia de SO_2 en el ambiente, 4,6 $\text{mg}/(\text{m}^2\text{d})$ (Avilés) y 14,2 $\text{mg}/(\text{m}^2\text{d})$ (Kopisty).

Los aceros patinables convencionales experimentan corrosiones del orden de 27 μm en el primer año de exposición, mientras que el acero patinable (3 % Ni) disminuye un 20 % la corrosión en el mismo periodo de tiempo. La herrumbre formada en estas dos atmósferas industriales es compacta, adherente, está estructurada en dos capas y su composición no difiere en ambos tipos de aceros (convencionales y avanzados) de la de un acero patinable con características protectoras en sus primeros años de exposición. De igual forma que antes, la presencia de la herrumbre irá disminuyendo progresivamente la corrosión del acero con respecto a la del primer

año. Sin embargo, y a pesar de que no existe un factor de alerta en la herrumbre que haga sospechar de una futura corrosión anómala, desconocemos si el valor definitivo de la corrosión estacionaria será menor a $6 \mu\text{m/año}$. Para ello, como hemos comentado anteriormente en esta memoria, confeccionamos la Figura 74, que por su importancia y para comodidad del lector se vuelve a mostrar a continuación, donde se representa la corrosión que experimenta un acero patinable convencional (ASTM A-242) después de 8 años de exposición (cuando ya se ha alcanzado el estado estacionario) en un amplio número de atmósferas con distinta velocidad de depósito de SO_2 [91].

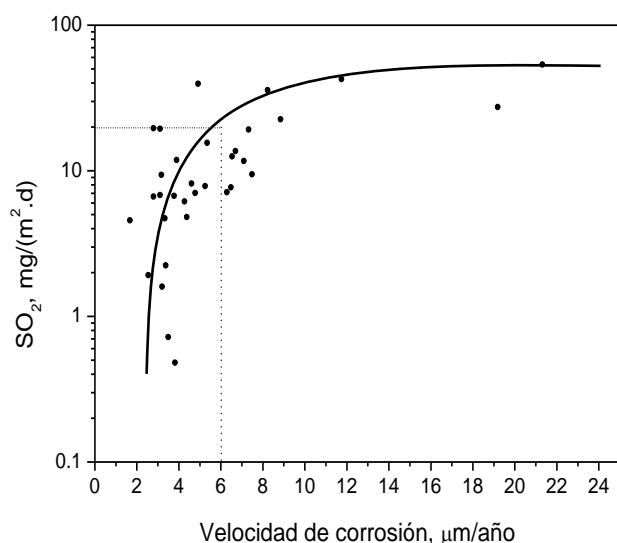


Figura 74: Variación de la velocidad de corrosión del acero patinable convencional con el contenido de SO_2 de la atmósfera [91]

Encontramos que niveles de SO_2 superiores a $20 \text{ mg}/(\text{m}^2\text{d})$ suelen promover velocidades de corrosión de aceros patinables convencionales superiores a $6 \mu\text{m/año}$. Por tanto, atendiendo a este criterio, pensamos que los aceros patinables convencionales son adecuados para atmósferas industriales semejantes a las de Avilés o Kopisty, no ocurriendo lo mismo para atmósferas industriales con velocidades de depósito superiores a $20 \text{ mg SO}_2/(\text{m}^2\text{d})$, donde sería necesaria la aplicación de aceros patinables avanzados o bien aceros patinables convencionales con un sistema de pintura protector.

Desafortunadamente no existe un volumen de información abundante como para estimar el nivel crítico de SO_2 capaz de ser tolerado por aceros patinables avanzados con elevados contenidos en

níquel. Sería necesario un estudio de larga duración con estos aceros para confirmar lo que desde el primer año de exposición se observa: los aceros patinables avanzados experimentan menores corrosiones y por tanto, es de prever que admitan niveles críticos moderadamente superiores a $20 \text{ mg SO}_2/(\text{m}^2\text{d})$.

En España, el nivel de SO_2 en el aire está regulado por El Real Decreto 102/2011, publicado en el boletín oficial del estado (BOE) con relación a la mejora de la calidad del aire [203]. Esta normativa de cumplimiento europeo establece que no deben superarse $20 \text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ de SO_2 en un año civil e invierno, lo que equivale a una velocidad de depósito de $16 \text{ mg SO}_2/(\text{m}^2\text{d})$, por encima del cual pueden producirse efectos nocivos para algunos receptores como plantas, árboles o ecosistemas naturales. Este nivel de SO_2 de obligado cumplimiento nos hace pensar que, en general, los aceros patinables convencionales serían adecuados en la mayoría de atmósferas industriales existentes en España, donde el tiempo de humectación no suele ser elevado.

La salinidad de las atmósferas marinas la constituyen las partículas salinas procedentes del mar (aerosol marino), formado por un conjunto de pequeñas gotas salinas, de $0,1$ a $20 \text{ }\mu\text{m}$ de diámetro [204]. Éstas se generan inicialmente debido a la turbulencia que produce la rotura de las olas, que forma burbujas de aire en el agua que colapsan en la superficie del mar; alrededor de 300.000 burbujas/ (m^2s) se forman en la superficie del agua de mar como consecuencia de la rotura de una ola [205]. Parte de la energía libre superficial de una burbuja se convierte en energía cinética, proyectando a la atmósfera un chorro de agua a alta velocidad por el colapso de las burbujas. Este chorro de agua proyectada es inestable y se fragmenta, por un lado en gotas peliculares con un diámetro inferior a $4 \text{ }\mu\text{m}$ [206], y por otro, en “jet drops”, o conjunto de hasta 10 gotas con un diámetro aproximado del 10 % del diámetro de las burbujas de aire formadas inicialmente. Finalmente, el agua se evapora dejando el aerosol de partículas salinas a disposición del viento que se encargará de transportarlas en aquellas direcciones preferentes, pudiéndose depositar sobre estructuras situadas tierra adentro [207]. Una vez depositadas sobre la superficie metálica, estas partículas (mayoritariamente NaCl) son capaces de absorber moléculas de agua procedentes del aire dado su carácter higroscópico, a humedades relativas inferiores al 100 %, manteniendo húmeda la superficie durante más tiempo (Tabla 36). El NaCl es capaz de disolverse formando una disolución (delicuescencia) a una humedad relativa del

75 % [208], no obstante se ha informado que empieza a absorber humedad incluso al 70 % HR [209].

Tabla 36: Humedades relativas críticas para diferentes sales [210-212]

| Humedad relativa crítica (%) | | | | | | |
|------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----|--------------------------------------|--|--|
| NaCl | MgCl ₂ ·6H ₂ O | CaCl ₂ ·6H ₂ O | KCl | SrCl ₂ ·6H ₂ O | Na ₂ SO ₄ ·6H ₂ O | Mg ₂ SO ₄ ·7H ₂ O |
| 75 | 33 | 29 | 84 | 71 | 75 | 83 |

Estas partículas producen un aumento de la fuerza iónica y conductividad del medio, favoreciendo y acelerando el proceso corrosivo [213]. En concreto, la conductividad del agua de mar a 25 °C [195] es aproximadamente 20 veces superior respecto al agua que aconseja la Unión Europea para consumo humano, portando en disolución una cantidad de cloruros 75 veces mayor que el agua potable [214].

La salinidad atmosférica disminuye con la distancia a la costa. A menos que la topografía local tenga características singulares, la salinidad de una atmósfera marina se reduce de forma severa tan sólo 2 km tierra adentro [215, 216] (Figura 89).

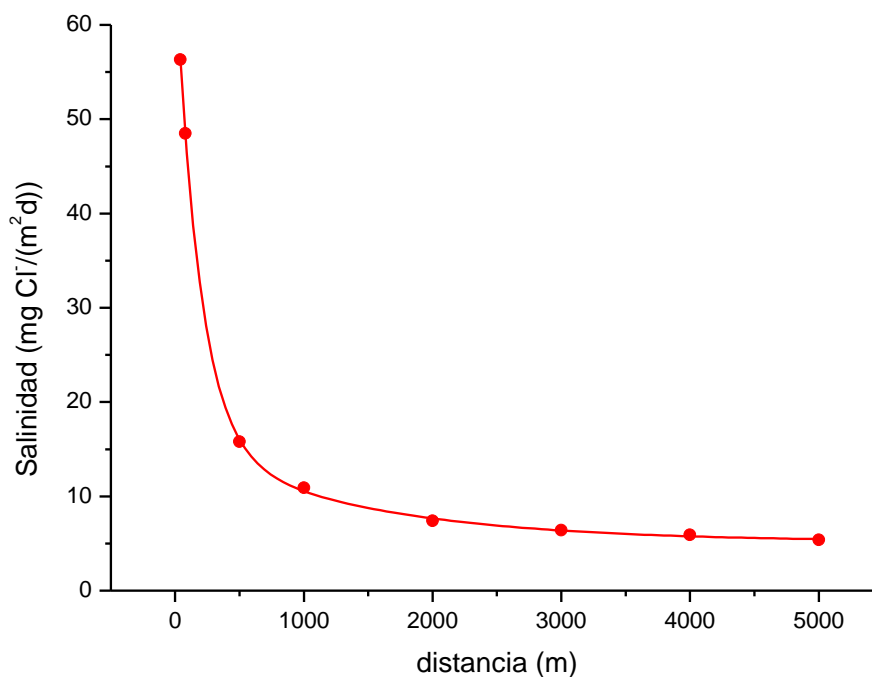


Figura 89: Variación de la salinidad con la distancia a la costa en Barcelona (España) [215, 216]

En Japón, dada su condición de isla, han dividido el país en diferentes zonas interiores [217], donde para cada una de ellas se especifica la distancia a la costa mínima en la que es posible aplicar acero patinable convencional sin pintar, sin necesidad de realizar un estudio previo sobre la salinidad atmosférica del lugar. Por ejemplo en la costa del océano Pacífico existen dos zonas (Norte ≥ 2 km y Sur ≥ 1 km) y otras dos en la costa del mar del Japón (Norte ≥ 20 km y Sur ≥ 5 km) [192]. Estas distancias, tierra adentro, aseguran velocidades de depósito de iones cloruro inferiores a $3 \text{ mg}/(\text{m}^2\text{d})$ [143], valor aceptado en Japón, y que pensamos es demasiado restrictivo. De hecho, de acuerdo a la norma ISO 9223, un nivel de salinidad semejante corresponde a la categoría de salinidad S_0 ($\leq 3 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$), la categoría más baja de salinidad atmosférica, dentro de la cual se encuentran las atmósferas rurales. En realidad, desde un punto de vista estricto, incluso la atmósfera rural de El Pardo, situada en una zona boscosa cerca de una zona residencial de Madrid muy alejada del mar (352 km), no sería adecuada para la aplicación de acero patinable sin pintar, debido a que posee una salinidad atmosférica ($3,6 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$) ligeramente superior al nivel crítico de cloruros que establece Japón.

Por ello, en la investigación hemos considerado dos niveles superiores de salinidad atmosférica ($30 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$ y $75 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$), con la idea de establecer un nivel crítico menos exigente que en Japón y, a la vez, más realista para la aplicación de aceros patinables sin necesidad de pintar. La atmósfera marina Cabo Vilano 30 presenta una categoría de salinidad S_1 ($3 < S \leq 60 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$), mientras que Cabo Vilano 75 es una atmósfera más agresiva, próxima al límite inferior de la categoría de salinidad S_2 ($60 < S \leq 300 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$). Un nivel de salinidad superior a este último, difícilmente propiciará la formación de una herrumbre protectora sobre acero patinable, y a día de hoy es totalmente inadmisibles, de ahí que hayamos descartado a priori tales niveles de salinidad.

Atendiendo a la corrosión experimentada tras el primer año de exposición, observamos que ambas atmósferas marinas son las que producen el mayor grado de corrosión en los aceros y que existe, como es sabido, una correlación directa entre salinidad y corrosión. Como fue comentado en el apartado 3.6.2, la atmósfera de Cabo Vilano 30 se encuentra en la categoría de corrosividad C3 de la norma ISO 9223 [97], en tanto que la atmósfera Cabo Vilano 75 pertenece a la categoría C4. En estas atmósferas la corrosión del acero patinable convencional en el primer año fue de $33 \mu\text{m}$ y $52 \mu\text{m}$ respectivamente. Por el contrario, el acero patinable avanzado (3 % Ni)

experimentó en ambas atmósferas corrosiones un 20 % menores respecto a los aceros patinables convencionales.

A excepción del espesor, las características generales de la herrumbre formada en ambas atmósferas son semejantes, independientemente del tipo de acero patinable (convencional o avanzado), es decir: a) la herrumbre es adherente, b) no tiende a exfoliarse, lo que habitualmente ocurre en atmósferas de severa salinidad, c) muestra una textura más rugosa con respecto a las atmósferas rural, urbana e industriales anteriores, síntoma de menor compacidad, y d) presenta dos capas estructuradas donde la fase goetita predomina en la capa interna y la fase lepidocrocita en la capa externa.

A la espera de información a mayores tiempos de exposición atmosférica que nos indiquen con mayor precisión la velocidad de corrosión en estado estacionario y su aproximación o lejanía al criterio establecido de $6 \mu\text{m/año}$, desde el punto de vista composicional no existe una señal que indique, tras un año de exposición, que alguna de las atmósferas marinas consideradas sea inadecuada para la aplicación de nuestros aceros patinables sin pintar, tanto convencionales como avanzados. Habitualmente el primer indicio que debe hacer reconsiderar tal aplicación es la formación de akaganeita, oxihidróxido de hierro que siempre está presente en los productos de corrosión de herrumbres no protectoras en atmósferas marinas. Otro indicio podría ser la presencia de una elevada proporción de maghemita o magnetita, óxidos de hierro cuya formación se ve favorecida en ambientes con altos tiempos de humectación; como se ha comentado anteriormente, la higroscopicidad de las partículas salinas aumenta el tiempo de humectación de la superficie de acero. Ninguno de estos dos factores ha sido identificado en las herrumbres formadas en las dos atmósferas marinas ubicadas en Cabo Vilano.

La situación es diferente desde el punto de vista de la velocidad de corrosión estacionaria. En un artículo pendiente de publicación, Morcillo et al. [218] elaboraron la Figura 90, en la que se aprecia como un acero patinable convencional (ASTM A-242) expuesto en atmósferas exteriores al aire libre nunca alcanza velocidades de corrosión estacionarias inferiores a $6 \mu\text{m/año}$ en atmósferas marinas, independientemente de la categoría de corrosividad de las mismas. En consecuencia, los aceros patinables convencionales que han estado expuestos a las atmósferas marinas de Cabo Vilano 30 (categoría de corrosividad C3) y Cabo Vilano 75 (categoría de

corrosividad C4) tampoco serían apropiados en semejantes atmósferas y necesariamente deberían ser pintados para cumplir el criterio de la velocidad de corrosión estacionaria.

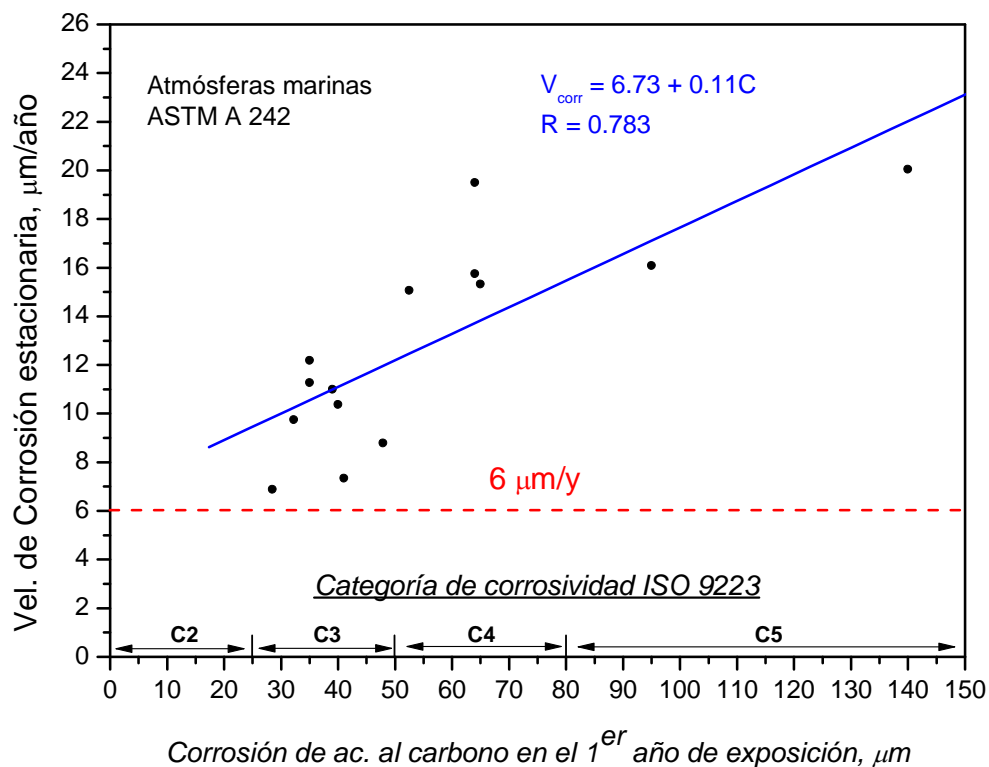


Figura 90: Velocidad de corrosión estacionaria del acero patinable convencional ASTM A-242 en atmósferas marinas con diferente categoría de corrosividad atmosférica

Los aceros patinables avanzados reducen notablemente (aproximadamente un 20 %) la corrosión atmosférica en las atmósferas marinas de Cabo Vilano con respecto a los convencionales, no obstante, al igual que ocurría para las atmósferas industriales, la bibliografía carece de ensayos atmosféricos de larga duración en los que se hayan expuesto aceros patinables avanzados, semejantes a los de esta investigación, en atmósferas marinas. Por tanto, no podemos asegurar mediante los datos de 1 año de exposición que los aceros patinables avanzados sean capaces de satisfacer el criterio de velocidad de corrosión estacionaria inferior a 6 µm/año.

La corrosión de estos aceros patinables avanzados irá disminuyendo conforme avance el tiempo de exposición, de modo que al cabo de 6-8 años de exposición, una vez alcanzado el estado

estacionario, podríamos conocer la cercanía o lejanía al criterio establecido de $6 \mu\text{m}/\text{año}$ para la utilización del acero patinable sin pintar.

Únicamente hemos encontrado en la bibliografía un estudio reciente [219] sobre el comportamiento en atmósferas marinas de un acero patinable (3 % Ni, 0,4 % Cu) similar a nuestro acero 6 (2,83 % Ni, 0,28 % Cu); las salinidades de las atmósferas marinas eran 18, 42 y $103 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$.

Un tratamiento matemático realizado con los limitados datos obtenidos en este estudio para una salinidad de $18 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$ (Figura 91) nos indica que el acero patinable avanzado alcanzaría una corrosión en el estado estacionario de $6 \mu\text{m}/\text{año}$ tras aproximadamente 8 años de exposición. Se trata de un tiempo de exposición razonable en el que habitualmente los aceros patinables alcanzan su velocidad de corrosión estacionaria [218], lo que nos hace pensar que los aceros patinables avanzados al menos pueden llegar a tolerar atmósferas marinas con semejantes niveles de salinidad atmosférica.

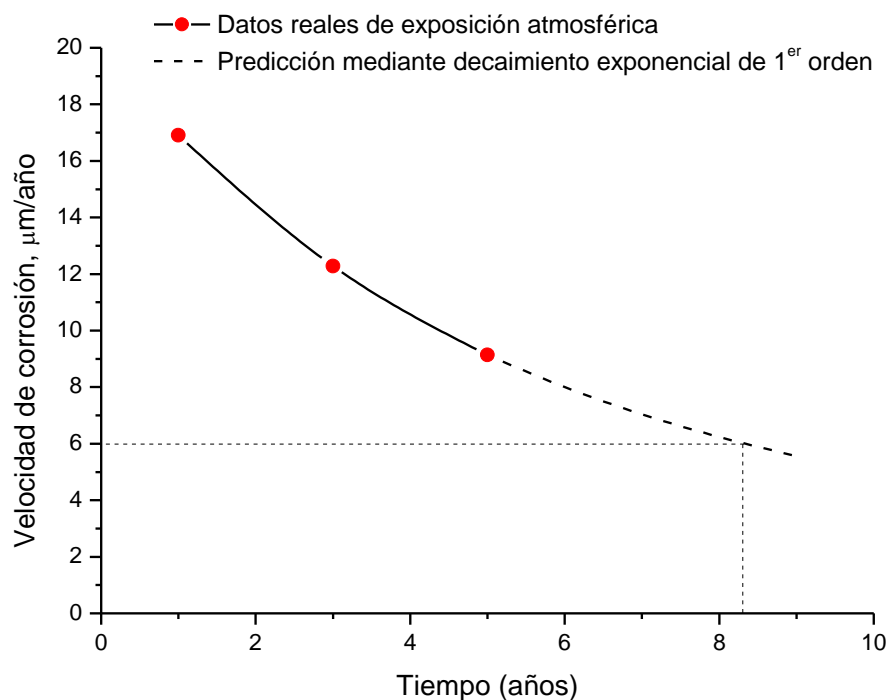


Figura 91: Resultados de ensayos de exposición en la atmósfera marina de $18 \text{ mg}/(\text{m}^2\text{d})$ y decaimiento exponencial de primer orden en la velocidad de corrosión [219]

En cuanto al ambiente marino de $103 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$, en ese mismo estudio los autores encontraron herrumbres completamente exfoliadas de aceros patinables avanzados, síntoma de atmósferas demasiado agresivas incluso para aceros patinables avanzados. Por último, para el ambiente marino con $42 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$, únicamente informan de dos datos de exposición atmosférica, lo que imposibilita hacer un ajuste a un decaimiento exponencial.

Aunque nuestra investigación sigue abierta y pronto tendremos datos de 3 años de exposición, todo hace indicar que para salinidades hasta $30 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$ tendremos herrumbres protectoras que nos permitan utilizar el acero patinable avanzado sin pintar, lo que no cabe esperar en la atmósfera marina de $75 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$. Observaciones visuales de herrumbres formadas en Cabo Vilano 75 tras dos años de exposición muestran una textura notablemente rugosa y heterogénea, síntomas que indican que, probablemente, ni tan siquiera los aceros patinables avanzados alcanzarán velocidades de corrosión estacionarias inferiores a $6 \mu\text{m/año}$.

6. ALGUNAS SUGERENCIAS SOBRE INVESTIGACIONES FUTURAS

El futuro de los aceros patinables irá ligado a la superación de sus actuales limitaciones.

Desde el punto de vista de la resistencia a la corrosión atmosférica los principales objetivos a conseguir serán: a) mayor resistencia, b) menores tiempos para la formación de capas protectoras de herrumbre, y c) su aplicabilidad en ambientes agresivos (atmósferas industriales y marinas). A su vez, los nuevos aceros patinables habrán de ser optimizados con respecto a sus propiedades mecánicas (resistencia, límite elástico, ductilidad, tenacidad a la fractura), soldabilidad, procesado y fabricación, coste e incluso teniendo en cuenta posibles efectos adversos para la salud. El incumplimiento de las exigencias actuales respecto a alguna de estas propiedades impediría su aplicación en estructuras reales.

Hasta hace relativamente pocos años, el diseño de los aceros patinables desde el punto de vista anticorrosivo únicamente se realizaba de forma empírica, en base a ensayos de larga duración en diversas atmósferas (trabajos pioneros de Buck [9], Larrabee y Coburn [10], y Copson [138]). Actualmente, en base principalmente a consideraciones termodinámicas (diagramas de Pourbaix) y cinéticas (espectroscopía de impedancia electroquímica), es posible anticipar en cierto modo en laboratorio los efectos de los nuevos elementos aleantes en la morfología (MEB, DRX y Espectroscopía Mössbauer) y resistencia a la corrosión de las capas de herrumbre formadas sobre los nuevos aceros patinables.

En cuanto a los elementos aleantes no convencionales que se están utilizando para mejorar las prestaciones de los nuevos aceros patinables se encuentran el wolframio, molibdeno, titanio, cobalto, calcio, aluminio, silicio, boro y tierras raras [220], así como una reducción importante en el contenido en carbono. Las tierras raras representan una vía esperanzadora en el campo de la corrosión atmosférica marina, no solamente por incrementar el nivel crítico de salinidad para el uso de aceros patinables sin pintar, sino porque además mejoran las propiedades mecánicas del acero, como resistencia y tenacidad a la fractura, e incluso afinan el tamaño de grano de la microestructura.

Una de las principales aplicaciones de los aceros patinables sin pintar corresponde a la fabricación de puentes, que requieren un elevado número de uniones soldadas para su construcción. La soldabilidad de un acero es muy sensible a la composición del mismo, de hecho se han realizado modificaciones en la composición, como la disminución en el contenido en

carbono para disminuir la templabilidad del acero, y así evitar calentamientos previos o posteriores al proceso de soldeo. La estabilidad estructural de la soldadura del acero patinable ha sido estudiada en profundidad desde el punto de vista de las exigencias mecánicas de la unión, sin embargo, existe un cierto vacío de conocimiento con respecto a su comportamiento en exposición atmosférica. Precisamente, sobre este punto se está realizando una tesis doctoral en nuestro grupo de investigación.

Por último, como se ha reseñado anteriormente, un estudio que tal vez sea de gran interés, es aquel que analice la cinética de formación de la fase akaganeita con respecto al tiempo de exposición atmosférica, en función de la salinidad atmosférica del lugar y tanto en aceros al carbono como en aceros patinables, convencionales y avanzados.

7. CONCLUSIONES

1. La herrumbre formada sobre los aceros considerados en la presente investigación, al carbono, al cobre y patinables, tiende a estratificarse en dos subcapas con distinta actividad frente a la luz polarizada, una interna inactiva (no coloreada) y otra externa activa (coloreada), independientemente de la composición del acero. Por tanto, la naturaleza dual de la herrumbre es una condición necesaria pero no suficiente para justificar su capacidad protectora sobre aceros patinables, ya que aceros de menor resistencia a la corrosión atmosférica (aceros al carbono o aceros al cobre) también generan herrumbres estratificadas.
2. La composición de la capa interna de la herrumbre (enriquecida en goetita) y la capa externa (enriquecida en lepidocrocita) no depende del contenido aleante del acero, ni tan siquiera del ambiente de exposición. Únicamente se requiere un mínimo de agresividad en la atmósfera de exposición para generar un volumen necesario de productos de corrosión que permita la localización preferente de goetita y lepidocrocita en los diferentes estratos.
3. Los aceros patinables avanzados, gracias a la presencia de níquel en su composición, exhiben una mayor resistencia a la corrosión en todas las atmósferas (rural, urbana, industriales y marinas) y desde el primer año de exposición.
4. La presencia de níquel en el acero aumenta la proporción de goetita nanofásica o superparamagnética (con tamaño de partícula inferior a 15 nm) en la capa interna de la herrumbre, lo que incrementa la compacidad y resistencia a la corrosión atmosférica.
5. El aumento del contenido en cobre desde el 0,26 % al 0,54 % en un acero con un contenido en cromo del 0,50 %, no ha modificado sustancialmente la resistencia a la corrosión en las distintas atmósferas, confirmándose los resultados obtenidos por otros investigadores.
6. Un aumento en la concentración de cromo del 0,08 % al 0,50 % disminuye ligeramente la corrosión atmosférica del acero al cobre (0,25 % Cu) en todas las atmósferas (rural, urbana, industriales y marinas).
7. La coloración de la herrumbre se torna más oscura a medida que aumenta el contenido de níquel en la composición del acero, mostrando una textura a su vez más lisa y homogénea.

8. El comportamiento electroquímico de los aceros (convencionales y avanzados) sin exponer (desnudos) no parece estar afectado por pequeños cambios composicionales realizados mediante la adición de elementos aleantes como el Cu, Cr y Ni.
9. La presencia de la herrumbre genera un mayor ennoblecimiento del potencial a circuito abierto sobre aceros patinables (convencionales y avanzados) que sobre el acero al carbono, mostrando un carácter más protector.
10. Los aceros patinables convencionales para su utilización sin proteger son adecuados en atmósferas rurales, urbanas e industriales con velocidades de depósito de SO_2 inferiores a $20 \text{ mg}/(\text{m}^2\text{d})$, y su aplicación en atmósferas marinas está permitida solamente para niveles críticos de salinidad inferiores a $3 \text{ mg Cl}^-/(\text{m}^2\text{d})$. Atmósferas marinas con mayores salinidades requieren imprescindiblemente la adición de níquel al acero. Aunque es necesario esperar a obtener resultados a mayores tiempos de exposición, los resultados obtenidos al cabo de un año permiten anticipar que los aceros patinables avanzados se puedan utilizar en atmósferas industriales con niveles de SO_2 moderadamente superiores a $20 \text{ mg}/(\text{m}^2\text{d})$ y, en atmósferas marinas con niveles de cloruro en torno a $30 \text{ mg}/(\text{m}^2\text{d})$.
11. Los ensayos cíclicos de humectación/secado Cebelcor y SAE J2334 son una herramienta útil para simular en laboratorio de forma acelerada atmósferas marinas de elevada agresividad.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. S. Feliu and M. Morcillo, *Corrosión y Protección de los Metales en la Atmósfera*. Bellaterra ed. 1982, Madrid.
2. T. Murata, *En: Uhlig's Corrosion Handbook*. 2nd ed. 2000: R. Winston Revie.
3. *ASTM A242 / A242M-04. Standard Specification for High-Strength Low-Alloy Structural Steel*. 2007: Philadelphia.
4. *ASTM A709 / A709M. Standard Specification for Structural Steel for Bridges*. 2009: Philadelphia.
5. *ISO 9224. Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - guiding values for the corrosivity categories*. 1992: Geneve, Switzerland.
6. F.B. Fletcher, *Corrosion of Weathering Steels*, in *ASM Handbook. Volumen 13B: Corrosion Materiales*. 2005.
7. D.M. Buck, *Copper in Steel - The influence on corrosion*. *J. Ind. Eng. Chem.*, 1913. 5(6): p. 447-452.
8. D.M. Buck, *Copper in Steel - The influence on corrosion*. *Iron Age*, 1913. 91(16): p. 931-938.
9. D.M. Buck, *Recent progress in corrosion resistance*. *Iron Age*, 1915: p. 1231-1239.
10. C.P. Larrabee and S.K. Coburn, *The Atmospheric Corrosion of Steels as Influenced by Changes in Chemical Composition*, in *First International Congress on Metallic Corrosion*. 1961: London. p. 276-285.
11. P. Albrecht and J.T.T. Hall, *Atmospheric Corrosion Resistance of Structural Steels*. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 2003. 15(1): p. 2-24.
12. P. Decker, S. Brüggerhoff, and G. Eggert, *To coat or not to coat? The maintenance of Cor-Ten® sculptures*. *Materials and Corrosion*, 2008. 59(3): p. 239-247.
13. L. Ocampo C, *Influência dos elementos de liga na corrosão de aços patináveis*. 2005, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE.
14. M. Pourbaix, *Lecciones de Corrosión Electroquímica*. 1987, Madrid: Instituto Español de Corrosión y Protección.
15. G. Smith, *Steels fit for the countryside*. *New Scientist*, 1971: p. 211-213.
16. W.K. Boyd, *Corrosion of Metals in the Atmosphere*. 1974, Metals and Ceramics Information Center: Columbus, Ohio. p. 77.
17. *Material Specification 531, Weathering fine grain structural Steel, COR-TEN A. ThyssenKrupp Steel Europe*. March 2007.
18. *Material Specification 532, Weathering fine grain Structural Steel, COR-TEN B. ThyssenKrupp Steel Europe*. August 2005.
19. R.R.y.A.C. A. Picasso, *Identificación y caracterización de un acero y una fundición utilizados en la construcción de puentes ferroviarios a fines del siglo pasado*. IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, 2000.
20. *ASTM A588 / A588M. Standard Specification for High-Strength Low-Alloy Structural Steel with 50 ksi [345 MPa] Minimum Yield Point to 4-in. [100-mm] Thick*. 2005: Philadelphia.
21. A.D. Wilson, *Properties of Recent Production of A709 HPS 70W Bridge Steels*. *International Symposium on Steel for Fabricated Structures*, ASM International, 1999.
22. A. Azizinamini, *High-Performance Steel: New Horizon in Steel Bridge Construction*. 1998, Transportation Research Board: Washington, D. C. p. 24.

23. *Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica. Parte I: Mapas de Iberoamérica de Corrosividad atmosférica. (Proyecto MICAT, XV.1/CYTED)*, ed. E.A. M. Morcillo, B. Rosales, J. Uruchurtu, M. Marrocos. 1998, Madrid.
24. S. Feliu and M.C. Andrade, *Nuevas Tendencias. Corrosión y Protección Metálicas*. Vol. II. 1991, Madrid: CSIC.
25. E.O. Huerta, *Corrosión y Degradación de Materiales*. Síntesis ed. 1997, Madrid.
26. P. Albrecht, Naeemi, A. H., *Performance of Weathering Steel in Bridges*. 1984, Transportation Research Board: Washington D. C. p. 164.
27. R.M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*. 2003: Wiley-VCH, Weinheim.
28. D.C. Cook, *Application of Mössbauer Spectroscopy to the Study of Corrosion*. Hyperfine Interactions, 2004. 153(1): p. 61-82.
29. J.E. Hiller, *Phasenumwandlungen im Rost*. Materials and Corrosion, 1966. 17(11): p. 943-951.
30. P. Keller, *Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von β -FeOOH in Rost*. Materials and Corrosion, 1969. 20(2): p. 102-108.
31. H. Baum and e. al, 1974. Neue Huette. 19: p. 423.
32. T. Misawa, T. Kyuno, W. Suëtaka, and S. Shimodaira, *The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels*. Corrosion Science, 1971. 11(1): p. 35-48.
33. M. Yamashita, H. Miyuki, Y. Matsuda, H. Nagano, and T. Misawa, *The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century*. Corrosion Science, 1994. 36(2): p. 283-299.
34. T. Kamimura, S. Hara, H. Miyuki, M. Yamashita, and H. Uchida, *Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments*. Corrosion Science, 2006. 48(9): p. 2799-2812.
35. P. Dillmann, F. Mazaudier, and S. Hoerlé, *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion*. Corrosion Science, 2004. 46(6): p. 1401-1429.
36. Desmond C. Cook, *The Corrosion of High Performance Steel in Adverse Environments*. AIP Conference Proceedings, 2005. 765(1): p. 63-72.
37. M.T. Yamashita M., Oh S.J., Balasubramanian R., Cook D.C., *Mössbauer Spectroscopic Study of X-Ray Amorphous Substance in the Rust Layer of Weathering Steel Subjected to Long-Term Exposure in North America*. Corrosion Engineering, 2000. 49: p. 133-134.
38. U.R. Evans, Trans. Inst. Metal Finish., 1960. 37: p. 1.
39. U.R. Evans and C.A.J. Taylor, *Mechanism of atmospheric rusting*. Corrosion Science, 1972. 12(3): p. 227-246.
40. U.R. Evans, *Electrochemical Mechanism of Atmospheric Rusting*. Nature, 1965. 206(4988): p. 980-982.
41. U.R. Evans, *Mechanism of rusting*. Corrosion Science, 1969. 9(11): p. 813-821.
42. T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto, and S. Shimodaira, *The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel*. Corrosion Science, 1974. 14(4): p. 279-289.
43. M. Stratmann, K. Bohnenkamp, and H.J. Engell, *An electrochemical study of phase-transitions in rust layers*. Corrosion Science, 1983. 23(9): p. 969-985.

44. M. Stratmann and J. Müller, *The mechanism of the oxygen reduction on rust-covered metal substrates*. Corrosion Science, 1994. 36(2): p. 327-359.
45. M. Stratmann and H. Streckel, *On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers--I. Verification of the experimental technique*. Corrosion Science, 1990. 30(6-7): p. 681-696.
46. A. Navrotsky, L. Mazeina, and J. Majzlan, *Size-Driven Structural and Thermodynamic Complexity in Iron Oxides*. Science, 2008. 319(5870): p. 1635-1638.
47. M. Stratmann and K. Hoffmann, *In situ Mössbauer spectroscopic study of reactions within rust layers*. Corrosion Science, 1989. 29(11-12): p. 1329-1352.
48. S. Hoerlé, F. Mazaudier, P. Dillmann, and G. Santarini, *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles*. Corrosion Science, 2004. 46(6): p. 1431-1465.
49. M. Stratmann, *The atmospheric corrosion of iron and steel*. Metal Odlew, 1990. 16(1): p. 46-52.
50. U. Schwertmann, *Solubility and dissolution of iron oxides*. Plant and Soil, 1991. 130(1): p. 1-25.
51. *ASTM G101-04, Standard Guide for Estimating the Atmospheric Corrosion Resistance of Low-Alloy Steels*, ASTM, Editor. 2004: Philadelphia.
52. *Iron-phosphorus-carbon system: Part 1 - Mechanical properties of low carbon iron-phosphorus alloys*. Materials Science and Technology, 2000. 16(3): p. 275-282.
53. *Effect of Phosphorus on the Properties of Carbon Steels: Part One*. [cited 2011; Available from: <http://www.keytometals.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=kts&NM=211>.
54. F.R. Morral, E. Jimeno, and P. Molera, *Metalurgia general*. Editorial Reverté, S. A ed. Vol. Tomo II. 1985, Barcelona.
55. V. Raghavan, *C-Fe-P (Carbon-Iron-Phosphorus)*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2004. 25(6): p. 541-542.
56. H. Kihira, S. Ito, and T. Murata, *The behavior of phosphorous during passivation of weathering steel by protective patina formation*. Corrosion Science, 1990. 31: p. 383-388.
57. Paul W. Schindler and W. Stumm, *The Surface Chemistry of Oxides, Hydroxides, and Oxide Minerals*, in *Aquatic Surface Chemistry: Chemical Processes At The Particle-Water Interface.*, N.Y.J.W. Sons, Editor. 1987, Werner Stumm. p. 520.
58. R. Balasubramaniam, *On the corrosion resistance of the Delhi iron pillar*. Corrosion Science, 2000. 42(12): p. 2103-2129.
59. R. Balasubramaniam and A.V. Ramesh Kumar, *Characterization of Delhi iron pillar rust by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy and Mössbauer spectroscopy*. Corrosion Science, 2000. 42(12): p. 2085-2101.
60. R. Balasubramaniam and A.V. Ramesh Kumar, *Corrosion resistance of the Dhar iron pillar*. Corrosion Science, 2003. 45(11): p. 2451-2465.
61. P. Dillmann, R. Balasubramaniam, and G. Beranger, *Characterization of protective rust on ancient Indian iron using microprobe analyses*. Corrosion Science, 2002. 44(10): p. 2231-2242.
62. D. Fyfe, C.E.A. Shanahan, and L.L. Shreir, *Atmospheric corrosion of Fe-Cu alloys and Cu-containing steels*. Corrosion Science, 1970. 10(11): p. 817-830.
63. E.O. Huerta, *Corrosión por picadura*, in *Corrosion y degradación de materiales*. 1997, Editorial Síntesis, S. A.: España. p. 128.

64. K. Inouye, *The role of copper (II) in the oxidation of ferrous hydroxide colloid with special reference to the corrosion of iron in an SO₂-containing environment*. Journal of Colloid and Interface Science, 1968. 27(2): p. 171-179.
65. U.R. Evans, *Corrosión por ácidos, alcalis y agua pura.*, in *Corrosiones metálicas*. 1987, Editorial Reverté, S. A.: Barcelona. p. 70.
66. H.R. Copson, *A Theory of the Mechanism of Rusting of Low Alloy Steels in the Atmosphere*. Proceedings-American Society for Testing and Materials, 1945. 45: p. 554-580.
67. I. Singh, *Atmospheric Corrosion of 18 Years Study*, in *Corrosion and its control, Proc. Int. Conf. on Corrosion CONCORN 97*, A.S Khanna, M. K. Totlani, and S. K.Singh, Editors. 1997: Mumbai, India.
68. W.H.J. Vernon, J. Iron Steel Inst., 1960. 196: p. 333.
69. N.D. Tomashov, *Atmospheric Corrosion of Metals*, in *Theory of corrosion and protection of metals*. 1966, The Macmillan Company: New York. p. 367.
70. L.R. de Miranda, *Les Aspects Electrochimiques de la Corrosion Atmospherique des Aciers Patinables*. 1974, CEBELCOR, 125, RT.221.
71. I. Suzuki, Y. Hisamatsu, and N. Masuko, *Nature of Atmospheric Rust on Iron*. Journal of The Electrochemical Society, 1980. 127(10): p. 2210-2215.
72. H. Schwitter and H. Bohni, *Influence of Accelerated Weathering on the Corrosion of Low-Alloy Steels*. Journal of The Electrochemical Society, 1980. 127(1): p. 15-20.
73. M. Stratmann, K. Bohnenkamp, and T. Ramchandran, *The influence of copper upon the atmospheric corrosion of iron*. Corrosion Science, 1987. 27(9): p. 905-926.
74. R. Balasubramanian, D.C. Cook, and M. Yamashita, *Magnetic Relaxation in Nano-Phase Chromium Substituted Goethite*. Hyperfine Interactions, 2002. 139-140(1): p. 167-173.
75. S.J. Oh, D.C. Cook, S.J. Kwon, and H.E. Townsend, *Studying the atmospheric corrosion behavior of weathering steels at a mild marine environment*. Hyperfine Interactions, 1999. C4: p. 49-54.
76. M. Yamashita, H. Nagano, T. Misawa, and H.E. Townsend, *Structure of Protective Rust Layers Formed on Weathering Steels by Long-term Exposure in the Industrial Atmospheres of Japan and North America*. ISIJ International, 1998. 38(3): p. 285-290.
77. M. Kimura, G. Shigesato, K. Tanabe, T. Suzuki, and H. Kihira, *Fe(O,OH)₆ Network Structure of Rust Formed on Weathering Steel Surfaces and Its Relationship with Corrosion Resistance*. 2003, Nyppon Steel Technical Report N° 87. p. 17-20.
78. M. Yamashita, H. Uchida, and D.C. Cook, *Effect of Cr³⁺ and SO₄²⁻ on the Structure of Rust Layer Formed on Steels by Atmospheric Corrosion*, in *Outdoor Atmospheric Corrosion, ASTM STP1421*, H.E. Townsend, Editor. 2002, American Society for Testing and Materials International: West Conshohocken, PA. p. 149-156.
79. M. Yamashita, H. Konishi, J. Mizuki, and H. Uchida, *Nanostructure of Protective Rust Layer on Weathering Steel Examined Using Synchrotron Radiation X-rays*. Materials Transactions, 2004. 45(06): p. 1920-1924.
80. M. Yamashita, H. Konishi, J. Mizuki, and H. Uchida. *Nanostructure of Protective Rust Layer on Weathering Steel Exposed for 17 years examined by using Synchrotron Radiation*. in *15th ICC*. 2002. Granada, España.
81. T. Kamimura and M. Stratmann, *The influence of chromium on the atmospheric corrosion of steel*. Corrosion Science, 2001. 43(3): p. 429-447.

82. T. Murata, *Weathering Steel*, in *Uhlig's Corrosion Handbook*, R.W. Revie, Editor. 2000, John Wiley & Sons, Inc.
83. X. Chen, J. Dong, E. Han, and W. Ke, *Effect of Ni on the ion-selectivity of rust layer on low alloy steel*. *Materials Letters*, 2007. 61(19-20): p. 4050-4053.
84. M. Kimura, H. Kihira, N. Ohta, M. Hashimoto, and T. Senuma, *Control of Fe(O,OH)₆ nano-network structures of rust for high atmospheric-corrosion resistance*. *Corrosion Science*, 2005. 47(10): p. 2499-2509.
85. H. Kihira, A. Usami, K. Tanabe, M. Ito, G. Shigesato, Y. Tomita, T. Kusunoki, T. Tsuzuki, S. Ito, and T. Murata, *Development of Weathering Steel for Coastal Atmosphere*, in *Corrosion and Corrosion Control in Saltwater Environments*, D.A. Shifler, et al., Editors. 2000, The Electrochemical Society, Inc.: Pennington, New Jersey, USA. p. 127-136.
86. T. Mizoguchi, Y. Ishii, T. Okada, M. Kimura, and H. Kihira, *Magnetic property based characterization of rust on weathering steels*. *Corrosion Science*, 2005. 47(10): p. 2477-2491.
87. T. Nishimura and T. Kodama, *Clarification of chemical state for alloying elements in iron rust using a binary-phase potential-pH diagram and physical analyses*. *Corrosion Science*, 2003. 45(5): p. 1073-1084.
88. P. Montoya, N. Granizo, D. De la Fuente, and M. Morcillo, *Evaluación y Caracterización de la Herrumbre de Aceros Autoprotectores (Patinables) Obtenida en Diferentes Ensayos Acelerados de Corrosión*. *Scientia et Technica Año XIII*. Universidad Tecnológica de Pereira, 2007. 36: p. 531-536.
89. M. Takebe, M. Ohya, S. Ajiki, T. Furukawa, R. Adachi, R. Gan-ei, N. Kitagawa, J. Ota, Y. Matsuzaki, and A. Toshihiko, *Estimation of Quantity of Cl⁻ from Deicing Salts on Weathering Steel Used for Bridges*. *Steel Structures*, 2008. 8: p. 73-81.
90. D. Knotkova, J. Vlckova, and J. Honzak, *Atmospheric corrosion of weathering steels*, in *Atmospheric Corrosion, ASTM STP 767*, S.W. Dean and E.C. Rhea, Editors. 1982, ASTM: Philadelphia, Pa, USA.
91. I. Díaz, H. Cano, B. Chico, D. de la Fuente, and M. Morcillo, *Some Clarifications Regarding Literature on Atmospheric Corrosion of Weathering Steels*. *International Journal of Corrosion*, 2012. 2012.
92. J. Calvo Muñoz, *Efecto de los elementos residuales e impurezas en la ductilidad y mecanismos de fragilización en caliente de un acero de construcción 0.23C-0.9Mn-0.13Si*, in *Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica*. 2006, UPC: Barcelona. p. 203.
93. O. Comineli, H. Luo, H.-M. Liimatainen, and L.P. Karjalainen, *Influence of Ni Alloying on Hot Ductility of Ti-Nb Microalloyed Steels*, in *59th Annual Conference of Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, (ABM)*. 2004: São Paulo, Brazil.
94. *Pictorial Surface Preparation Standards for Painting Steel Structures*, in *SIS 055900*, SSPC, Editor. 1967, Steel Structures painting Council.
95. *ASTM E8 / E8M Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*, ASTM, Editor. 2009: Philadelphia.
96. D.P. Doyle and H.P. Godard, *A Rapid Method for Determining The Corrosivity Of The Atmosphere At Any Location*. *Nature*, 1963. 200(4912): p. 1167-1168.
97. *ISO 9223. Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification*. 1992: Geneve, Switzerland.

98. M. Morcillo and S. Feliu, *Análisis de la corrosividad atmosférica en España mediante probetas «alambre sobre tornillo»*. Revista de Metalurgia, 1977. 13(4): p. 212-222.
99. D.P. Doyle and T.E. Wright, *Rapid Methods For Determining Atmospheric Corrosivity And Corrosion Resistance*, in *Atmospheric Corrosion*, W.H. Ailor, Editor. 1982: New York. p. 227-243.
100. *ISO 9226: Corrosion of metals and alloys. Corrosivity of atmospheres-Methods of measurement of pollution*. 1991: Geneve, Switzerland.
101. *ISO 8407: Metals and alloys - procedures for removal of corrosion products from corrosion test specimens*. 1985: Geneva, Switzerland.
102. D.P. Doyle and T.E. Wright, *Measuring Atmospheric Corrosivity*, in Ailor, W. H. 1982, Wiley: New York. p. 227-243.
103. B. Chico, L. Mariaca, E. Otero, and M. Morcillo, *Evaluación de la corrosión atmosférica en ambientes marinos mediante probetas de alambre sobre tornillo*. Afinidad, 1997. LIV(469): p. 241-245.
104. J. Tidblad, V. Kucera, and A.A. Mikhailov, *Report No 30: Statistical analysis of 8 year materials exposure and acceptable deterioration and pollution levels*, UN/ECE International Co-operative Programme of effects on materials, including historic and cultural monuments. National Research Institute for Protection of Materials (SVUOM): Czech Republic.
105. G.R. Carmichael, *Report on Passive Samplers for Atmospheric Chemistry Measurements and their Role in Gaw*. 1997, World Meteorological Organization: Geneve.
106. *Air Quality Monitoring - diffusive & passive sampling* [cited July 3th 2011]; Available from: <http://www.diffusivesampling.ivl.se/>.
107. *ISO 9225, Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Measurement of pollution*, ISO, Editor. 1992: Geneve, Switzerland.
108. F. Bolivar, A. Morales, and C. Arroyave, *Simulation of a long term atmospheric corrosion process on plain and weathering steels*. Revista de Metalurgia, 2003. 39(extra): p. 265-269.
109. Lagoplast. 2010 [cited; Available from: <http://www.lagoplast.es/Lagoplast/prototipos.html>].
110. *SAE J 2334, Laboratoy Cyclic Corrosion Test, Society of automotive engineers, SAE International Surface Vehicle Standard*. 2003.
111. J.A. González Fernández, *Control de la Corrosion: Estudio y Medida por Técnicas Electroquímicas*. 1989, Madrid: Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CENIM), CSIC. 524.
112. D. Loveday, P. Peterson, and B. Rodgers, *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy*. JCT Coatings Tech, 2004: p. 46-52.
113. D. Loveday, P. Peterson, and B. Rodgers, *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 2: Application of EIS to Coatings*. JCT Coatings Tech, 2004: p. 88-93.
114. D. Loveday, P. Peterson, and B. Rodgers, *Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 3: Protocols for Testing Coatings with EIS*. JCT Coatings Tech, 2005: p. 22-27.

115. T. Nishimura, H. Katayama, K. Noda, and T. Kodama, *Electrochemical Behavior of Rust Formed on Carbon Steel in a Wet/Dry Environment Containing Chloride Ions*. Corrosion, 2000. 56: p. 935-941.
116. J.P. de Souza, O.R. Mattos, L. Sathler, and H. Takenouti, *Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell*. Corrosion Science, 1987. 27(12): p. 1351-1364.
117. J.R. Gancedo, *Espectroscopía Mössbauer*, in *Ciencia e Ingeniería de la Superficie de los Materiales Metálicos*, A.J. Vázquez Vaamonde and J.J. De Damborenea González, Editors. 2000, Consejo Superior de Investigaciones Científicas: Madrid. p. 547-560.
118. P. Gütllich, R. Link, and A. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*. 1978, New Yourk: Springer-Verlag.
119. J.G. Stevens and M.J. Ruiz, *Mössbauer Spectroscopy*, in *Treatise on analytical chemistry. Part I, Theory and Practice*, P.J. Elving, Editor. 1983, John wiley & sons: New York. p. 440-513.
120. J.F. Marco Sanz, *Estudio de la corrosión de aceros autopasivables mediante espectroscopía Mössbauer y otras técnicas de análisis superficial*, in *Departamento de Física aplicada*. 1989, Universidad Autónoma de Madrid: Madrid. p. 161.
121. E. Murad and J.H. Johnston, *Iron Oxides and Oxyhydroxides*, in *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, G.J. Long, Editor. 1987: New York. p. 507-582.
122. R. Pérez Pueyo, *Procesado y Optimización de Espectros Raman mediante Técnicas de Lógica Difusa: Aplicación a la identificación de Materiales Pictóricos*, in *Teoria del Senyal i Comunicacions*. 2005, Universitat Politècnica de Catalunya: Barcelona. p. 182.
123. S. Oh, D.C. Cook, and H.E. Townsend, *Characterization of Iron Oxides Commonly Formed as Corrosion Products on Steel*. Hyperfine Interactions, 1998. 112(1): p. 59-66.
124. D.L.A. De Faria, S. Venâncio Silva, and M.T. De Oliveira, *Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides*. Journal of Raman Spectroscopy, 1997. 28(11): p. 873-878.
125. W.D. Callister Jr., *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*: Reverté, S. A.
126. K. Isamu, M. Kazuyuki, and K. Fumimaru, *Minimum Maintenance Steel Plates and Their Application Technologies for Bridge —Life Cycle Cost Reduction Technologies with Environmental Safeguards for Preserving Social Infrastructure Assets*. JFE Technical Report, 2005. 5: p. 37-44.
127. *ASTM A36 / A36M. Standard Specification for Carbon Structural Steel*. 2008: Philadelphia.
128. E. Protopopoff and P. Marcus, *Potential Measurements with Reference Electrodes*, in *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*, *ASM Handbook*. 2003, ASM International. p. 13-16.
129. D. de la Fuente, I. DÃ-az, J. Simancas, B. Chico, and M. Morcillo, *Long-term atmospheric corrosion of mild steel*. Corrosion Science. 53(2): p. 604-617.
130. E. Burger, M. Fénart, S. Perrin, D. Neff, and P. Dillmann, *Use of the gold markers method to predict the mechanisms of iron atmospheric corrosion*. Corrosion Science. 53(6): p. 2122-2130.
131. C.P. Larrabee, *Corrosion Resistance of High-strength Low-Ally Steels As Influenced by Composition and Environment*. Corrosion, 1953: p. 259-271.

132. E. McCafferty, *Thermodynamics of Corrosion: Pourbaix Diagrams*, in *Introduction to Corrosion Science*. 2010, Springer: New York.
133. M. Pourbaix. *On the Prediction of the Atmospheric Corrosion and Passivation Conditions of Steels*. in *Proceedings of The Fourth International Symposium on Passivity*. 1977. Virginia, USA: The Electrochemical Society.
134. K. Asami and M. Kikuchi, *In-depth distribution of rusts on a plain carbon steel and weathering steels exposed to coastal-industrial atmosphere for 17 years*. *Corrosion Science*, 2003. 45(11): p. 2671-2688.
135. M. Morcillo and S. Feliu, *Mapas de España de Corrosividad Atmosférica*. 1993, Madrid, España: Programa CYTED 1993.
136. C. Leygraf and T.E. Graedel, *Atmospheric Corrosion, Electrochemical Society Series*, ed. John Willey Sons. 2000, New York.
137. D.C. Cook, *An active coating and new protection technology for weathering steel structures in chloride containing environments*. 2007, NACE international: Nashville, Tennessee (USA).
138. H.R. Copson, *Atmospheric Corrosion of Low Alloy Steels*. *Proceedings-American Society for Testing and Materials*, 1952. 52: p. 1005-1026.
139. V. Kucera and E. Mattsson, *Corrosion Mechanisms*, ed. F. Mansfeld. 1987, New York: M. Dekker. 211.
140. D.C. Cook, *Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments*. *Corrosion Science*, 2005. 47(10): p. 2550-2570.
141. *BD7-01, Weathering steel for highway structures*, in *Vol. 2, Section 3, Part 8 of Design manual for roads and bridges, The United Kingdom Department of Transport*. 2001: United Kingdom.
142. *Technical Advisory 5140.22, Uncoated weathering steel in structures*. US Department of Transportation, Federal Highway Administration, October 3, 1989.
143. *Technical Report: Guideline for design and Construction of bridges by weathering steel*, Kozai Club., Editor. 1993: Tokio., Japan.
144. Kim S.S, *J. Ind Eng Chem*, 2003. 9: p. 212-218.
145. H. Kihira and M. Kimura, *Advancements of Weathering Steel Technologies in Japan*. *Corrosion*. 67(9).
146. C.P. Larrabe, Coburn, S.K., in *1st Intl. Congress on metallic Corrosion*. 1962: London. p. 276-285.
147. *Specification for highway bridges*, in *Japan Road Association*. 2002: Tokio.
148. D.C. Cook, *The Corrosion of High Performance steel in adverse environments*. 2004, ISIAME.
149. H. Nagano and M. Yamashita, *Atmospheric Corrosion Process for Weathering Steel*, in *International Corrosion Engineering Conference*. 2007: Seoul, Korea
150. J.B. Horton, *The composition, structure and growth of atmospheric rust on various steels*. 1964, PhD Dissertation, Lehigh University: Bethlehem, PA. p. 160.
151. J.B. Horton, *The rusting of low alloy steels in the atmosphere*, in *Pittsburgh Regional Technical Meeting*. 1965, AISI: Pittsburgh (PA).
152. J.B. Horton, *The rusting of low alloy steels in the atmosphere*, in *San Francisco Regional Technical Meeting*. 1965, AISI: San Francisco (CA).

153. H. Okada, Y. Hosoi, and H. Naito, *Structure of the Protective and Decorative Rust Formed on Low-Alloy Steel in the Atmosphere*. Transactions of the ASM, 1969. 62: p. 278-281.
154. H. Okada, Y. Hosoi, and H. Naito, *Electrochemical Reduction of Thick Rust Layers Formed on Steel Surfaces*. Corrosion, 1970. 26(10): p. 429-430.
155. H. Okada, Y. Hosoi, K. Yukawa, and H. Naito, *The protective rust layer formed on low alloy steels in atmospheric corrosion*, in *4th International Congress on Metallic Corrosion*. 1969: Amsterdam. p. 392-398.
156. H. Okada, Y. Hosoi, K. Yukawa, and H. Naito, *Tetsu-to-Hagane (J. Iron and Steel Institute of Japan)*, 1969. 55: p. 355-365.
157. Q.C. Zhang, J.S. Wu, J.J. Wang, W.L. Zheng, J.G. Chen, and A.B. Li, *Corrosion behavior of weathering steel in marine atmosphere*. Materials Chemistry and Physics, 2003. 77(2): p. 603-608.
158. S.J. Oh, D.C. Cook, and J.J. Carpio, *Characterization of the Corrosion Products Formed on Carbon Steel in a Marine Environment*. Journal of the Korean Physical Society, 2000. 36(2): p. 106-110.
159. E. Almeida, M. Morcillo, B. Rosales, and M. Marrocos, *Atmospheric corrosion of mild steel Part I - Rural and urban atmospheres*. Materials and Corrosion - Werkstoffe und Korrosion, 2000. 51(12): p. 859-864.
160. D.C. Cook, *The Corrosion of High Performance Steel in Adverse Environments*. AIP Conference Proceedings, 2005. 765(1): p. 63-72.
161. S.J. Oh, D.C. Cook, and H.E. Townsend, *Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments*. Corrosion Science, 1999. 41(9): p. 1687-1702.
162. D.C. Cook, *New Jersey Route 7, Wittpenn Bridge Corrosion Evaluation for Weathering Steel Application*. 2010, Advanced Metal Coating Analysis, Inc: Virginia Beach.
163. D.C. Cook, S.J. Oh, R. Balasubramanian, and M. Yamashita, *The role of goethite in the formation of the protective corrosion layer on steels*. Hyperfine Interactions, 1999. 122(1): p. 59-70.
164. L. Ocampo C, O. Mattos, I. Margarit-Mattos, J. Fabris, M. Pereira, H. Rechenberg, and D. de Faria, *Influence of Cu and Ni on the morphology and composition of the rust layer of steels exposed to industrial environment*. Hyperfine Interactions, 2006. 167(1): p. 739-746.
165. J.A. Jaén, O. Adames, J. Iglesias, and C. Hernández, *Caracterización de la pátina protectora del acero patinable ASTM A709 HPS 70W del puente centenario*. Tecnociencia, 2011. 13(2): p. 81-99.
166. S. Nasrazadani and A. Raman, *The application of infrared spectroscopy to the study of rust systems-II. Study of cation deficiency in magnetite (Fe_3O_4) produced during its transformation to maghemite ($\gamma-Fe_2O_3$) and hematite ($\alpha-Fe_2O_3$)*. Corrosion Science, 1993. 34(8): p. 1355-1365.
167. I.M. Allam, J.S. Arlow, and H. Saricimen, *Initial stages of atmospheric corrosion of steel in the Arabian Gulf*. Corrosion Science, 1991. 32(4): p. 417-432.
168. P. Keller, *Vorkommen, Entstehung und Phasenumwandlung von $\beta-FeOOH$ in Rost (Occurrence, formation and phase transformation of $\beta-FeOOH$ in rust)*. Werkst. Korros., 1969. 20: p. 102.

169. J.J. Santana Rodríguez, F.J. Santana Hernández, and J.E. González González, *XRD and SEM studies of the layer of corrosion products for carbon steel in various different environments in the province of Las Palmas (The Canary Islands, Spain)*. Corrosion Science, 2002. 44(11): p. 2425-2438.
170. M. Morcillo, *Atmospheric Corrosion in Ibero-America: The MICAT Project*, in *Atmospheric Corrosion, ASTM STP 1239*, W.W. Kirk and H.H. Lawson, Editors. 1995, ASTM: Philadelphia. p. 257.
171. E. Almeida, M. Morcillo, and B. Rosales, *Atmospheric corrosion of mild steel Part II - Marine atmospheres*. Materials and Corrosion - Werkstoffe und Korrosion, 2000. 51(12): p. 865-874.
172. F. Corvo, J. Minotas, J. Delgado, and C. Arroyave, *Changes in atmospheric corrosion rate caused by chloride ions depending on rain regime*. Corrosion Science, 2005. 47(4): p. 883-892.
173. J. Jaén, A. Muñoz, J. Justavino, and C. Hernández, *Characterization of initial atmospheric corrosion of conventional weathering steels and a mild steel in a tropical atmosphere*. Hyperfine Interactions, 2009. 192(1): p. 51-59.
174. S. Hara, T. Kamimura, H. Miyuki, and M. Yamashita, *Taxonomy for protective ability of rust layer using its composition formed on weathering steel bridge*. Corrosion Science, 2007. 49(3): p. 1131-1142.
175. T. Kamimura, M. Yamashita, H. Uchida, and H. Miyuki, *Correlation between corrosion rate and composition of crystalline corrosion products formed on weathering steels*. Journal of the Japan Institute of Metals, 2001. 65(10): p. 922-928.
176. Y. Ma, Y. Li, and F. Wang, *Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content*. Corrosion Science, 2009. 51(5): p. 997-1006.
177. J.H. Wang, F.I. Wei, Y.S. Chang, and H.C. Shih, *The corrosion mechanisms of carbon steel and weathering steel in SO₂ polluted atmospheres*. Materials Chemistry and Physics, 1997. 47(1): p. 1-8.
178. J.H. Wang, F.I. Wei, and H.C. Shih, *Modeling of atmospheric corrosion behavior of weathering steel in sulfur dioxide-polluted atmospheres*. Corrosion, 1996. 52(12): p. 900-909.
179. R.A. Legault and V.P. Pearson, *Atmospheric Corrosion in Marine Environments*. National Association of Corrosion Engineers, 1978. 34(12): p. 433-437.
180. R.A. Legault and A.G. Preban, *Kinetics of the atmospheric corrosion of low-alloy steels in an industrial environment*. Corrosion, 1975. 31(4): p. 117-122.
181. J.G. Castaño, C.A. Botero, A.H. Restrepo, E.A. Agudelo, E. Correa, and F. Echeverría, *Atmospheric corrosion of carbon steel in Colombia*. Corrosion Science, 2009. 52(1): p. 216-223.
182. R.A. Antunes, I. Costa, and D.L.A. de Faria, *Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure*. Materials Research, 2003. 6: p. 403-408.
183. T. Kamimura, S. Nasu, T. Tazaki, K. Kuzushita, and S. Morimoto, *Mössbauer spectroscopic study of rust formed on a weathering steel and a mild steel exposed for a long term in an industrial environment*. Materials Transactions, 2002. 43(4): p. 694-703.
184. H.E. Townsend, *The Effects of Alloying Elements on the Corrosion of Steel in Industrial Atmospheres*, in *Proceedings of the 14th International Corrosion Congress*. 1999, Corrosion Institute of Southern Africa, Kelvin.

185. H.E. Townsend, *Estimating the Atmospheric Corrosion Resistance of Weathering Steels*, in *Outdoor Atmospheric Corrosion, ASTM STP 1421*, H.E. Townsend, Editor. 2002, American Society for Testing and Materials.
186. M. Yamashita and H. Uchida, *Recent Research and Development in Solving Atmospheric Corrosion Problems of Steel Industries in Japan*. Hyperfine Interactions, 2002. 139-140(1): p. 153-166.
187. E. Herzog, *Les Aciers faiblement alliés résistant à la corrosion*. La Métallurgie, 1960. 92(11): p. 915-929.
188. M. Kimura, H. Kihira, M. Nomura, and Y. Kitajima, *Corrosion Protection Mechanism of the Advanced Weathering Steel (Fe-3.0Ni-0.40Cu, Mass %) in a Coastal Area in Corrosion in Marine and Saltwater environments II*, D.A. Shifler, T. Tsuru, and P.M. Natishan, Editors. 2004, The electrochemical Society, Inc. p. 133-142.
189. W. Stumm and J.J. Morgan, in *Aquatic Chemistry*. 1996, John Wiley and Sons, Inc.: New York.
190. T. Kamimura, S. Nasu, T. Segi, T. Tazaki, H. Miyuki, S. Morimoto, and T. Kudo, *Influence of cations and anions on the formation of β -FeOOH*. Corrosion Science, 2005. 47(10): p. 2531-2542.
191. M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano, and T. Misawa, *Compositional Gradient and Ion Selectivity in Cr-substituted Goethite Consisting The Final Stable Protective Rust Layer on a Weathering Steel*, in *13th ICC, paper 020*. 1996: Melbourne, Australia.
192. A. Usami, H. Kihira, and T. Kusunoki, *3%-Ni Weathering Steel Plate for Uncoated Bridges at High Airborne Salt Environment*. 2003, Nippon Steel Technical Report N° 87 p. 21-23.
193. H. Kihira, M. Tanaka, H. Yasunami, H. Takezawa, T. Kusunoki, K. Matsuoka, Y. Harada, and K. Tanabe, *3% Ni-Advanced Weathering Steel and Its Applicability Assessing Method*. 2004, Nippon Steel Technical Report N° 90. p. 33-38.
194. M. Stratmann, H. Streckel, K.T. Kim, and S. Crockett, *On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-iii. the measurement of polarisation curves on metal surfaces which are covered by thin electrolyte layers*. Corrosion Science, 1990. 30(6-7): p. 715-734.
195. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, ed. W.M. Haynes. 2011, Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis.
196. J. Rendon and A. Valencia, *Kinetics of structural rust transformation in environments containing chloride and SO₂*. Revista de Metalurgia, 2003. 39(Extra): p. 9-14.
197. B. Jaramillo, J.A. Calderón, and J.G. Castaño, *Evaluación electroquímica de aceros autoprotectores en condiciones simuladas de laboratorio*. Facultad de Ingeniería, 2006. 37: p. 200-210.
198. M. Kimura, T. Suzuki, G. Shigesato, H. Kihira, and S. Suzuki, *Characterization of nanostructure of rusts formed on weathering steel*. ISIJ International, 2002. 42(12 SPEC.): p. 1534-1540.
199. M. Kimura and H. Kihira, *Nanoscopic Mechanism of Protective Rust Formation on Weathering Steel Surfaces*. 2005, Nippon Steel Technical Report N° 91. p. 86-90.
200. H. Konishi, M. Yamashita, H. Uchida, and J. Mizuki, *Difference between Cr and Ni K-edge XANES Spectra of Rust Layers Formed on Fe-Based Binary Alloys Exposed to Cl-Rich Environment*. Materials Transactions, 2005. 46(1): p. 136-139.

201. H. Kihira and M. Kimura, *Advancements of Weathering Steel Technologies in Japan*. Corrosion, The Journal of Science and Engineering, 2011. 67(9): p. 095002-13.
202. F.L. Laque, *CORROSION TESTING - 25TH MARBURG, EDGAR LECTURE*. Proceedings-American Society for Testing and Materials, 1951. 51: p. 495-582.
203. *Real Decreto 102/2011, de 28 de enero, relativo a la mejora de la calidad del aire*. Boletín Oficial del Estado. 2011: España.
204. S.X. Li and L.H. Hihara, *Atmospheric corrosion initiation on steel from predeposited NaCl salt particles in high humidity atmospheres*. Corrosion Engineering, Science & Technology. 45(1): p. 49-56.
205. R.C. J. P. Riley, *Chemical Oceanography*. 2nd ed. Vol. 7. 1978: Academic Press Inc. (London) Ltd.
206. D.C. Blanchard, *The Ejection of Drops from the Sea and Their Enrichment with Bacteria and Other Materials: A Review*. Estuaries, 1989. 12(3): p. 127-137.
207. S. Feliu, M. Morcillo, and B. Chico, *Effect of state of sea on atmospheric corrosion in coastal zones*. British Corrosion Journal 2001. 36(2): p. 157-160.
208. J. Weissenrieder and C. Leygraf, *In Situ Studies of Filiform Corrosion of Iron*. Journal of The Electrochemical Society, 2004. 151(3): p. B165-B171.
209. J. Forsberg, J. Hedberg, C. Leygraf, J. Nordgren, and L.C. Duda, *The initial stages of atmospheric corrosion of iron in a saline environment studied with time-resolved in situ x-ray transmission microscopy*. Journal of The Electrochemical Society. 157(3): p. C110-C115.
210. P. Lopez-Arce and E. Doehne, *Kinetics of sodium sulfate efflorescence as observed by humidity cycling with ESEM*, in *Heritage, Weathering and Conservation*. 2006, Taylor and Francis / Balkema.
211. L. Greenspan, *Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions*. Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, 1977. 81A.
212. K. Zehnder and O. Schoch, *Efflorescence of mirabilite, epsomite and gypsum traced by automated monitoring on-site*. Journal of Cultural Heritage, 2008. 10(3): p. 319-330.
213. J.R. Davis, *Carbon and Alloy Steels*. ASM specialty handbook, ASM international. 1996, Ohio: Materials Park.
214. *Quality of water intended for human consumption*. Council Directive 98/83/EC, Official Journal of the European Communities, 1998. 41(5.12.2998, L 330): p. 32-54.
215. B. Chico, E. Otero, L. Mariaca, and M. Morcillo, *La corrosión en atmósferas marinas. Efecto de la distancia a la costa*. Revista de Metalurgia, 1998. 34: p. 71-74.
216. K.E. Johnson and J.F. Stanners, *The characterisation of corrosion test sites in the community*. 1981, Commission of The European Communities: London.
217. E. Yamaguchi. *Assessment Method for Atmospheric Corrosiveness and Durability Design of Weathering Steel Bridges*. in *23rd US-Japan Bridge Engineering Workshop*. 2007. Tsukuba, Japón.
218. M. Morcillo et al., pendiente de publicación en Corrosion Science, 2012.
219. I. Sugimoto and K. Kita, *Evaluation of applicability for Ni-advanced weathering steels and bridge high-performance steels to railway steel bridges*. Quarterly Report of RTRI (Railway Technical Research Institute) (Japan). 51(1): p. 33-37.
220. *Improved Corrosion-Resistant Steel For Highway Bridge Construction Knowledge-Based Design*. 2009, Federal Highway Administration (Publication number FHWA-HRT-09-053) USA.