



Universidad de Panamá
Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y Tecnología
Escuela de Física



**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UN ACERO PATINABLE EXPUESTO A LA
ATMÓSFERA DURANTE 10 AÑOS EN EL AMBIENTE TROPICAL MARINO DE
PANAMÁ**

Por:

Kevin Jahir Guzmán Montoya

Cédula:

3 – 736 - 2106

Trabajo de graduación para optar por el título de Licenciatura en Física

Realizado bajo la asesoría:

Dr. Juan Antonio Jaén Osorio

Panamá, 2022

FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y TECNOLOGÍA
ESCUELA DE FÍSICA

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UN ACERO PATINABLE EXPUESTO A LA
ATMÓSFERA DURANTE 10 AÑOS EN EL AMBIENTE TROPICAL MARINO DE
PANAMÁ**

Por:

Kevin Jahir Guzmán Montoya

Cédula: 3 – 736 - 2106

Trabajo de graduación para optar por el título de Licenciatura en Física

X

Asesor

X

Jurado

X

Jurado

*A mi madre, mi tía y hermano; mi familia...
Cuyo apoyo incondicional y amor forjaron este proyecto.*

Agradecimientos

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE UN ACERO PATINABLE EXPUESTO A LA ATMÓSFERA DURANTE 10 AÑOS EN EL AMBIENTE TROPICAL MARINO DE PANAMÁ

Resumen

El acero al carbono (CS) A-36 y el acero patinable A-588 fueron expuestos a la atmósfera en dos sitios diferentes en la zona tropical de Panamá. Después de una exposición de 10 años, los resultados indican que la tasa de deposición de cloruro y el tipo de acero juegan un papel importante en el comportamiento de corrosión de aceros ensayados. Ambos tipos de acero contienen principalmente lepidocrocita y goethita como productos de corrosión en el sitio urbano, mientras que los productos de corrosión de los aceros expuestos a un ambiente marino moderado la atmósfera estaba compuesta por lepidocrocita, goethita y maghemita. Las grandes fracciones de maghemita en los productos de corrosión del acero A-36 sugieren que esta fase es responsable de la mayor tasa de corrosión de CS en el ambiente atmosférico moderado.

Palabras Claves: *Aceros patinables, corrosión, espectroscopia Mössbauer, difracción de rayos X, espectroscopia infrarrojo.*

TABLA 0 DE CONTENIDO

Índice de Figuras	vi
Índice de Tablas	viii
Introducción	1
1. Aspectos Generales	2
1.1. Antecedentes	4
1.2. Justificación.....	6
1.3. Objetivos	7
1.3.1. Objetivo General	7
1.3.2. Objetivo Específico	8
1.4. Localización del Área de Estudio	8
Conceptos Teóricos.....	11
2. Marco teórico	12
2.1. Climatología de Panamá	12
2.2. Características Físicas-Químicas del Acero Patinables	15
2.3. Definición de Corrosión	16
2.4. Clasificación de los Procesos de Corrosión	16
2.5. Clasificación Según su Forma.....	17
2.6. Corrosión Electroquímica	19
2.7. Factores Influyentes en la Corrosión.....	20
2.8. Cinética de la Corrosión	23
2.9. Conceptos de Corrosión Atmosférica	24
2.9.1. Proceso de Corrosión Atmosférica	24
2.9.2. Factores de la Corrosión Atmosférica.....	25
2.10. Productos de la Corrosión Atmosférica	26
2.11. Métodos de Atenuación de la Corrosión	28
2.11.1. Métodos de Protección con Recubrimiento	29
2.11.2. Métodos de Protección sin Recubrimiento	33
2.12. Técnicas de Caracterización de Metales	36

2.12.1. Espectroscopia Mössbauer (EM).....	38
2.12.2. Difracción de Rayos X.....	39
2.12.3. Espectroscopia Infrarrojo (FTIR).....	41
Instrumentación y Metodología	45
3. Descripción del Estudio	46
3.1. Descripción de la Estación de Ensayo	46
3.2. Preparación de las Probetas	47
3.3. Determinación de la Velocidad de Corrosión	53
3.4. Técnicas de Caracterización	54
3.4.1. Técnica de Caracterización por Espectroscopia Mössbauer (EM).....	55
3.4.1.1. Parámetros Mössbauer	57
3.4.2. Técnicas de Caracterización por Difracción de Rayos X (XRD)	61
3.4.3. Técnicas de Caracterización por Espectroscopia Infrarrojo en Reflexión Total Atenuada (ATR-FTIR)	62
Resultados.....	64
4. Caracterización de la Herrumbre	65
4.1. Morfología de la Superficie del Óxido	65
4.2. Resultados de Corrosión del Acero por Estación	70
4.3. Resultados por Espectroscopia Mössbauer	74
4.4. Resultados por Difracción de Rayos X.....	78
4.5. Resultados por Espectroscopia Infrarrojo en Reflexión Total Atenuada (ATR-FTIR)81	
Análisis y Discusión	83
5. Análisis y Discusión	84
Conclusión	88
6. Conclusiones.....	89
6.1. Recomendaciones	90
Referencias Bibliográficas	92

Índice de Figuras

Figura 1. Localización geográfica de las probetas.....	10
Figura 2. Clima tropical muy húmedo, Clima tropical húmedo, Clima tropical de sabana, Clima tropical muy húmedo de altura, Clima tropical húmedo de altura (ETESA, 1999).	14
Figura 3. Corrosión provocada por ambientes marinos costeros (González Moreno, 2016).	22
Figura 4. Una placa de acero con bajo contenido de carbono después de la exposición a la pulverización de agua salada, un lado tratado con un revestimiento (Adaptada de DropWise S.A. 2016).....	30
Figura 5. Presentación esquemática de la reacción de corrosión en el acoplamiento galvánico de zinc y platino. (Adaptada de Veleva, L. 2003)	31
Figura 6. Diagrama de un Sistema de protección catódica (Adaptada de Baxter & Britton. 2013)	34
Figura 7. Diagrama de un sistema de ánodos de sacrificio (Adaptada de Baxter & Britton. 2013).	36
Figura 8. La figura de la izquierda corresponde a la Estación Sherman Costera, específicamente en la zona del antiguo Fuerte Sherman. La figura de la derecha corresponde a la Estación Tocumen, específicamente en la Sede de la Universidad Tecnológica de Panamá.	47
Figura 9. Recolección de las probetas en la Estación Tocumen.	50
Figura 10. Preparación de la herrumbre para la medición con las técnicas espectroscópica.....	51
Figura 11. Cambio isomérico (Sorescu, 2003).	58
Figura 12. División cuadrupolar (Sorescu, 2003).....	59
Figura 13. División magnético-hiperfina (Sorescu, 2003).	60
Figura 14. Morfología de la superficie del óxido en la Estación Tocumen. La imagen de la izquierda corresponde a la parte frontal y la de la derecha de abajo y corte en escala de 100 μm	66
Figura 15. Morfología de la superficie del óxido en la Estación Costera de Sherman. La imagen de la izquierda corresponde a la parte de arriba 80 μm y la de la derecha de atrás y corte en escala de 200 μm	67
Figura 16. Patrón EDS de Cr en la herrumbre formada en WS en (a) Tocumen y (b) estación Costera de Sherman luego de 10 años de exposición.....	69
Figura 17. Pérdida de peso por corrosión de aceros en los sitios de prueba de Tocumen y Costera.....	71
Figura 18. Gráfico Corrosión en función del tiempo para 10 años en la Estación Tocumen y Sherman.....	72

Figura 19. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente y 18 K de capas externas de óxido se formados en la cara que mira al cielo en (a) Tocumen y (b) estación Costera. Izquierda: A-36 CS, derecha: A-588 WS.....	75
Figura 20. Evolución de la abundancia relativa para cada fase de hierro en ambos tipos de aceros obtenidos del análisis de Mössbauer de las capas externas de óxido formadas en los sitios (a) Tocumen y (b) Costera durante los 10 años.....	78
Figura 21. Difractogramas DRX de las herrumbres formadas en las caras hacia el cielo de la parte exterior de (a) A-36 CS, (b) A-588 WS en el sitio de Tocumen y (c) A-36 CS y (d) A-588 WS en sitio Costero.(G, goethita; L, lepidocrocita; S, espinela).....	79
Figura 22. Espectros ATR-FTIR de 10 años de productos de corrosión de la cara que mira al cielo formados en el sitio de Tocumen: (a) CS y (b) WS, y en el sitio estación Costera: (c) CS y (d) WS (L, lepidocrocita; G, goethita ; Mh, maghemita).....	82

Índice de Tablas

Tabla 1. Clasificación de la Corrosión según la Forma	18
Tabla 2. Composición de los aceros usados en este estudio (composición nominal).....	48
Tabla 3. Designación utilizada para muestras de productos de corrosión de aceros expuestos.....	49
Tabla 4. Parámetros medios de Mossbauer obtenidos al ajustar los espectros de los productos de corrosión de los aceros expuestos 10 años en los sitios de Tocumen y Sherman-Costera.....	76

Capítulo I

Introducción

1. Aspectos Generales

El acero es el material metálico, hoy por hoy, más empleado en la industria y la manufactura metalúrgica para distintas estructuras que operan en la intemperie; expuestas a las inclemencias del clima, y por tanto, propenso a sufrir corrosión. Mantiene una posición predominante en las ciencias de los materiales por ser un material relativamente económico y por su notable resistencia mecánica (Jaén, J., & Araque, L. , 2006).

El estudio del comportamiento del acero en periodos muy largos de tiempo en un clima tropical húmedo, como las regiones costeras del litoral panameño, es particularmente relevante para la mejora de la utilización y aprovechamiento de este.

En realidad, el fenómeno de la corrosión es la causa general de la alteración y destrucción de la mayor parte de los materiales naturales o artificiales. Muchos factores ambientales influyen en la corrosión tales como: la precipitación, la temperatura, el viento, el tiempo de humedad y contaminantes ambientales (principalmente cloruros y SO_2). Para los aceros, además, de su dependencia de los parámetros ambientales y del entorno la velocidad de corrosión está relacionada con el tipo de aleación. (González, 2010).

Algunos autores han realizado estudios sobre aceros de baja aleación o también denominados aceros patinables para caracterizar las zonas de corrosión en Panamá. Los aceros patinables muestran capacidades protectoras contra la corrosión; en contraste con los aceros al carbono, esta capacidad es de gran importancia, pues a pesar de su elevado costo inicial, se pueden crear estructuras con más tiempo de vida media (Jaén, J., & Araque, L. , 2006).

Los resultados obtenidos, hasta la fecha, presentan los productos de corrosión que comúnmente se forman en los aceros patinables, en su mayoría óxidos y oxihidróxidos, como lepidocrocita, goethita, magnetita, akaganeita, entre otros (Garibaldi, 2003).

Este estudio busca determinar el comportamiento del acero patinable A-588 y compararlo con el acero al carbono A-36 para determinar la rapidez de corrosión y caracterizar los productos de corrosión mediante las técnicas de Espectroscopia Mössbauer (EM), Difracción de Rayos X (DRX) y la Transformada de Fourier por Infrarrojo (FTIR-ATR) para una serie de muestras expuestas durante un periodo de 10 años.

1.1. Antecedentes

Uno de los esfuerzos más significativos en el estudio de la corrosión atmosférica de los aceros de carbono y de otros materiales (zinc, cobre y aluminio) en Panamá corresponde al proyecto MICAT (Morcillo et al, 1998; Morcillo et al, 1995; Jaén et al 1997), cuya duración se extendió por cuatro años y fue realizado en diferentes ambientes rurales, urbanos y marinos en la región Iberoamericana. El proyecto de investigación del Mapa Iberoamericano de Corrosividad Atmosférica (MICAT) fue propuesto con la finalidad de establecer la influencia del medio ambiente sobre la tasa de corrosión y evaluar la formación y la naturaleza de los productos de corrosión. Las muestras (MICAT 1-C y MICAT 2B-C) presentes en un ambiente marino y en una zona industrial con niveles altos de contaminación por sulfatos exhiben altas tasas de corrosión en los aceros debido al efecto sinérgico de ambos contaminantes (Jaén, J.A., Iglesias, J., Hernández C. & Muñoz, A. , 2015).

En 2003 Garibaldi presento un estudio del efecto estacional de la corrosividad atmosférica sobre un acero de bajo carbono A-36, expuesto a la intemperie en la Ciudad de Panamá en los predios del Campus Central de la Universidad de Panamá. Los resultados de la evaluación de la corrosividad atmosférica obtenidos presentan niveles de deposición de contaminantes y velocidades de corrosión menores comparadas con estudios anteriores MICAT-Panamá.

Para aceros cuyo inicio de exposición fue en la época seca y en la época lluviosa el valor extrapolado de la velocidad de corrosión corresponde a 13 $\mu\text{m/año}$ y 19 $\mu\text{m/año}$, respectivamente (Garibaldi, 2003).

En el 2006 Jaén y de Araque presenta una caracterización de los productos de corrosión de acero al carbono expuestos a la intemperie; en el ambiente tropical marino del antiguo Fuerte Sherman en Colón mediante la comparación con una estación en Ciudad de Panamá. Los compuestos en las herrumbres provenientes de los aceros expuestos en la estación de Panamá son la goethita, lepidocrocita y en menor proporción la magnetita no estequiométrica. Por otra parte, la estación marina de Sherman se obtienen akaganeita, goethita, lepidocrocita, magnetita no estequiométrica y maghemita. (Jaén, J., & Araque, L. , 2006)

Seguidamente, en 2010 González presenta los resultados de una evaluación de la corrosividad atmosférica sobre un acero de bajo carbono A-36 y dos aceros patinables A-588 y Cor-420, expuestos a la intemperie en distintos lugares costeros; específicamente en la Costa del Pacífico (Estación Tocumen) y en la Costa del Caribe (Estación Tierra Adentro, Estación Costera y Estación Rompeolas). Los niveles de deposición de contaminantes obtenidos durante el período de estudio fueron bajos en SO_2 y ligeramente bajos en Cl^- , con corrosividad media en las estaciones Tocumen, Tierra Adentro y Costera. Sin embargo, en la estación Rompeolas se observó un nivel elevado de concentración de Cl^- , pero un nivel bajo de SO_2 con corrosividad muy alta (González, 2010)

1.2. Justificación

El acero patinable está compuesto de cromo (Cr), cobre (Cu), níquel (Ni) y fósforo (P); y su nombre se debe a la formación de una capa de óxido protectora en la superficie del metal llamada “pátina”, la cual evita la corrosión y el deterioro del acero.

Los aceros patinables pertenecen al grupo de aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA), son materiales de muy buen comportamiento frente a la corrosividad de ciertas atmósferas, sin necesidad de ser pintados o protegidos con algún otro tipo de recubrimiento; comparado con los aceros al carbón. Por lo tanto, la capacidad protectora de los aceros patinables es mucho mayor que la presente en los aceros al carbono (Jaén, J., Adames Cianca, O., Iglesias Cuevas, J. & Hernández C. , 2011).

Cabe destacar, que la formación de la capa protectora de los aceros patinables, no solo depende de los compuestos que lo conforman, sino también de las condiciones ambientales a las cuales se encuentra expuesto; particularmente los niveles de SO₂. Por lo tanto, las características geográficas, la orografía, su cercanía a las corrientes marinas, los vientos, la alta humedad, la abundante precipitación en la mayor parte del año y las temperaturas altas que caracterizan a Panamá, propenden la realización de investigaciones para conocer el comportamiento de los aceros patinables a largo plazo (González, 2010).

Los estudios realizados en los aceros de baja aleación tienen el propósito de caracterizar las zonas de corrosión en Panamá y proponen un mapa de corrosividad actualizado a partir de la clasificación de regiones geográficas del país según su nivel de corrosión y de contaminantes como SO₂ y Cl. Por lo tanto, se continúan los estudios del comportamiento de los aceros al carbono y patinables en las vertientes Pacíficas y Atlánticas del Istmo.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General

El objetivo de este proyecto es determinar sistemáticamente el comportamiento en la atmósfera (intemperie) de un acero patinable A-588 y compararlo con un acero al carbono A-36, luego de exposiciones de 10 años en un ambiente tropical marino en la costa Caribe de Panamá (Sherman) y en un sitio urbano en ciudad de Panamá (Tocumen).

1.3.2. Objetivo Específico

Con el fin de enfrentar el problema general determinado, razón por la que se realiza esta tesis de investigación se establecen una serie de estrategias acotadas a cada aspecto del proyecto, los cuales consideraremos de la siguiente manera:

- Determinar la velocidad de corrosión por medio del método gravimétrico.
- Caracterizar los productos de corrosión del acero al carbono A-36 y el acero patinable A-588 mediante Espectroscopia Mössbauer (EM), Difracción de Rayos X (DRX) y espectroscopia de infrarrojo (FTIR).
- Analizar los productos de corrosión usando MEB (Microscopio Electrónico de Barrido) y DRX.
- Estimar las características protectoras de la pátina que forman los productos de corrosión.
- Correlacionar la composición de la herrumbre con las velocidades de corrosión.

1.4. Localización del Área de Estudio

Los dos sitios de prueba de las probetas expuestas por 10 años se encuentran ubicados entre las provincias de Panamá y Colón, tal como se muestra en la Figura 1. Uno de los sitios se localiza en la Sede de Tocumen de la Universidad Tecnológica de Panamá ubicada en la Ciudad de Panamá a 5 km de la costa del Océano Pacífico.

Tiene un contenido extremadamente bajo de contaminantes de SO_2 ($4,0 \text{ mg m}^{-2} / \text{día}$) y Cl^- ($11,7 \text{ mg m}^{-2} / \text{día}$) con un tiempo de humectación (TOW) de $55,3\% / \text{año}$. (Jaén JA I. J., 2012; Jaén JA M. A., 2009). El segundo ambiente marino se sitúa en Sherman, específicamente en la zona del antiguo Fuerte Sherman a unos 600 m de la costa del Caribe panameño en la Provincia de Colón.

En esta estación se obtiene una concentración de SO_2 de $3,9 \text{ mg m}^{-2} / \text{día}$, una concentración de Cl^- de $29,0 \text{ mg m}^{-2} / \text{día}$ y un TOW de $66,3\% / \text{año}$ (Jaén JA I. J., 2012; Jaén JA M. A., 2009). La precipitación total en la estación Costera es algo más alta, lo que resulta en ciclos húmedos más largos en la superficie de la muestra. El TOW extendido y una HR más alta deberían allanar la transferencia de cloruro en el aire a los aceros expuestos, lo que facilita el proceso de corrosión.



Figura 1. Localización geográfica de las probetas.

Capítulo II

Conceptos Teóricos

2. Marco teórico

La alta demanda y las distintas utilidades de los metales y otros materiales, por parte de la industria, ha motivado el estudio de su deterioro producido por la reacción con su medio ambiente y por ciertos cambios en su estructura interna.

Las ciencias de los materiales es un campo multidisciplinario y científico íntimamente relacionado con la investigación y tiene la finalidad de estudiar la relación entre la estructura interna, propiedades y procesamiento de los materiales.

En el siguiente capítulo definiremos los conceptos fundamentales para la comprensión de la base de los estudios de corrosividad que explican los fenómenos relacionados con la caracterización de la corrosión atmosférica en productos de aceros expuestos un ambiente tropical caracterizado por tener altas cantidades de humedad y dos vertientes marinas.

2.1. Climatología de Panamá

Panamá se encuentra ubicado en la parte sureste de América Central, al norte del Ecuador geográfico en el hemisferio norte en la zona intertropical. El Istmo panameño es una franja angosta orientada de Este a Oeste y bañada sus costas por los océanos Atlántico y Pacífico.

Uno de los aspectos básicos del clima es la orografía del lugar, afectando el régimen térmico; además produciendo disminución de la temperatura del aire con la altura que influye con la circulación atmosférica de la región y modifica el régimen pluviométrico general (ETESA, 1999).

Según el Atlas Nacional de Panamá, de acuerdo con la clasificación de W. Köppen Panamá tiene cinco tipos de climas (Aguilar, G., Salazar, L., & Pérez J. , 2016), tal como se ilustra en la Figura 2:

- Clima tropical muy húmedo
- Clima tropical húmedo
- Clima tropical de sabana
- Clima tropical muy húmedo de altura
- Clima tropical húmedo de altura.

Los climas tropicales son lluviosos, con temperatura media en todos los meses del año superior a 18 °C. Por otro lado, los climas templados lluviosos con temperatura media mensual más cálida son mayor de 10°C y la temperatura media mensual más fría es menor de 18°C, pero mayor de -3°C (ETESA, 1999).

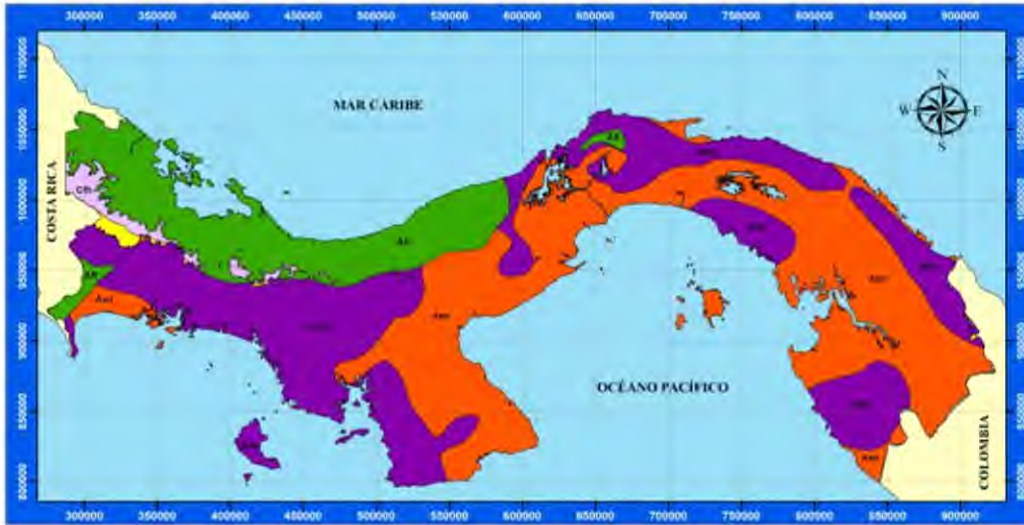


Figura 2. ■ Clima tropical muy húmedo, ■ Clima tropical húmedo, ■ Clima tropical de sabana, ■ Clima tropical muy húmedo de altura, ■ Clima tropical húmedo de altura (ETESA, 1999).

La migración estacional de las masas de aire tropical del Pacífico y subtropical del Atlántico constituyen el control dominante sobre los patrones de precipitación en Panamá. Las lluvias en Panamá se caracterizan por ser muy intensas y de corta duración, aunque con cierta frecuencia se observan períodos con poca o ninguna precipitación en algunas áreas durante la temporada lluviosa; estas características producen valores entre 1 000 mm y 7 000 mm (ETESA, 1999).

En la vertiente del Pacífico hay una estación lluviosa extendida que inicia en el mes de abril o principios de mayo y persistente hasta mediados o fines de noviembre. Entre diciembre y finales de abril se establece en esta región la estación seca con ausencia total de lluvia con algunos temporales y lluvias copiosas, ocasionada por frentes fríos.

En la región costera de la vertiente del Caribe prevalece una variación distinta del patrón estacional en la distribución de las lluvias. Se destaca la gran uniformidad de las precipitaciones a lo largo del año, presentando máximos y mínimos relativos en la lluvia mensual (ETESA, 1999). El Caribe Oriental formada por la mayor parte del territorio de la provincia de Colón delimitada por la Cuenca del Canal presentan niveles de precipitación entre los 1 000 mm y 3 000 mm (Aguilar et al., 2016).

2.2. Características Físicas-Químicas del Acero Patinables

Los aceros patinables, también denominados “*autoprotectores*”, describen una clase de aceros estructurales de baja aleación que desarrollan la formación de una capa resistente, compacta y adherente de óxido en la superficie del metal; frente a la corrosión atmosférica en ambientes naturales de baja agresividad (Alcántara González, 2018).

Los aceros patinables o “*weathering Steels*” y “*low Steel alloys*”, en inglés, poseen un contenido de carbono inferior al 0,2 % en peso y están compuestos principalmente por la adicción cobre, cromo, fósforo y níquel como elementos aleantes en una cantidad global no superior al 3-5% en su peso (Díaz, 2012).

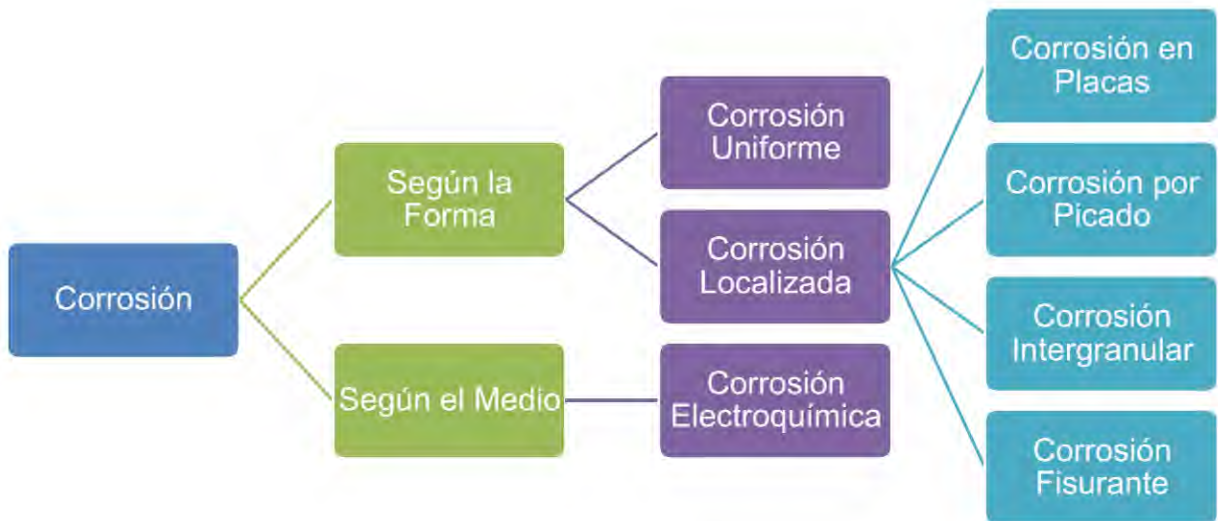
2.3. Definición de Corrosión

En términos generales, la corrosión es la destrucción o deterioro de un material a causa de su combinación o reacción con el medio ambiente y se extiende a todos los materiales (Morcillo, M., De La Fuente, D., Díaz, I., & Cano, H. , 2011).

En efecto, la corrosión es la causa general de la alteración y deterioro de la mayor parte de los materiales produciendo pérdidas económicas o de seguridad muy graves en la infraestructura mundial. Por lo general, las investigaciones para el acero y otros materiales dispuestos en la intemperie son dedicadas a la determinación de los niveles de agresividad de la corrosividad, así como la influencia de los factores meteorológicos y de contaminación (Antunes, R. A., Ichikawa, R.U., Martinez, L. G. , & Costa I. , 2014).

2.4. Clasificación de los Procesos de Corrosión

Los procesos de corrosión se pueden clasificar según su morfología o según el medio en que se desarrollan; esta clasificación se encuentra dispuesta en el siguiente esquema (González Moreno, 2016):



2.5. Clasificación Según su Forma

El daño producido por la corrosión es conveniente evaluarlo según la forma en la que se producen (ver Tabla 1) (Salazar-Jiménez, 2015);

El fenómeno de la corrosión consiste en el proceso de deterioro de materiales metálicos incluyendo tanto metales puros y aleaciones de estos mediante reacciones químicas y electroquímicas (Salazar-Jiménez, 2015).

Tabla 1. Clasificación de la Corrosión según la Forma

Corrosión por la Forma		
Corrosión Uniforme	Se extiende en forma homogénea sobre toda la superficie metálica y la penetración media es igual en todos los puntos. Es considerada la forma más benigna de la corrosión y permite calcular fácilmente la vida útil de los materiales corroídos.	
Corrosión Localizada	Corrosión en Placas	Incluye los casos intermedios entre corrosión uniforme y localizada, se extiende más en algunas zonas presentándose como un ataque general.
	Corrosión por Picado	El ataque se localiza en puntos aislados de superficies metálicas pasivas, propagándose hacia el interior del metal en forma de canales cilíndricos.
	Corrosión Intergranular	Se presenta como una franja estrecha de ataque que se propaga a lo largo de los límites de grano.
	Corrosión Fisurante	Se presenta cuando un metal está sometido simultáneamente a la acción de un medio corrosivo y de tensiones mecánicas de tracción. Se forman fisuras que pueden ser intergranulares o transgranulares que se propagan hacia el interior del material y puede llegar hasta la fractura del metal.

2.6. Corrosión Electroquímica

Para entender cómo se produce la corrosión electroquímica se necesita la participación de los siguientes elementos (Díaz, 2012):

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

El acero actúa como un polielectrodo donde están presentes zonas anódicas (menor potencial electroquímico) y catódicas (mayor potencial electroquímico). Estas regiones de diferente potencial electroquímico son las responsables de que las regiones anódicas suministren electrones a las regiones catódicas a costa de alterar su estado de oxidación. Por tanto, en las zonas anódicas y catódicas se mantiene el flujo de corriente mediante el movimiento iónico en el seno del electrolito. Finalmente, se generan la aparición de heterogeneidades existentes en el metal, en el medio o en ambos (Díaz, 2012).

2.7. Factores Influyentes en la Corrosión

Los factores que influyen mayoritariamente en el proceso de la corrosión son (Navarrete, 2007):

- **Condición de la Superficie**

La escasa limpieza de la superficie y presencia de materia extraña pueden ocasionar una fuerte influencia en el inicio y desarrollo de la corrosión.

- **Efecto de la Temperatura**

La temperatura influye en la aceleración cinética de las reacciones y en principio, incrementa la tasa de corrosión. Una parte del material con mayor temperatura presenta un comportamiento anódico respecto a la otra más fría y de la misma composición.

- **Diferencia de Potencial**

El metal con un valor mayor de potencial estándar de oxidación se corroerá y protegerá al metal con el potencial estándar de oxidación menor en las mismas condiciones de exposición.

- **Efecto de la Erosión**

En condiciones abrasivas es posible la remoción de la película protectora del metal, en consecuencia; el mismo queda expuesto al deterioro.

- **Efecto de Ambientes Contaminados**

Los ambientes contaminantes son un factor crucial en el proceso de corrosividad de los materiales. En algunas circunstancias, las sustancias presentes en bajas concentraciones tienen mayor importancia en el comportamiento de la corrosión comparado con las sustancias presentes en elevadas concentraciones. En ocasiones, las impurezas pueden acelerar el ataque, en otras pueden comportarse como inhibidores. La Figura 3 muestra el efecto dramático de los cloruros sobre la corrosión del acero en un ambiente marino costero.



Figura 3. Corrosión provocada por ambientes marinos costeros (**González Moreno, 2016**).

- **Efecto del Tiempo**

La corrosión en algunos casos presenta una aceleración constante, conforme se incrementa el tiempo de exposición se incrementa la tasa de corrosión; pero en otros casos la tasa de corrosión puede disminuir o permanecer en un valor constante.

- **Efectos Biológicos**

Los organismos macroscópicos y microscópicos influyen en la corrosión creando obstrucciones sobre la superficie produciendo celdas de aireación diferencial y además, en la absorción del hidrogeno de la superficie del acero.

Por otro parte, en las proximidades de las áreas catódicas del acero ciertos sulfatos son reducidos por bacterias y son transformados a ácido sulfuroso, resultando en un aceleramiento en el proceso de corrosión.

2.8. Cinética de la Corrosión

La velocidad de cualquier transformación es controlada por la magnitud de una o más barreras de energía. La energía adquirida para la transformación del átomo a ion o viceversa es denominada energía de activación. La distribución estadística de la energía entre las partículas en función de cualquier instante, cierta fracción de partículas adquirirá suficiente energía para superar la energía de activación en un corto período de tiempo; este fenómeno es la velocidad de reacción. La velocidad de reacción establece una relación existente entre la corriente y el potencial en un electrodo (Navarrete, 2007).

2.9. Conceptos de Corrosión Atmosférica

2.9.1. Proceso de Corrosión Atmosférica

El proceso de corrosión atmosférica es la suma de los procesos individuales de corrosión debido a la formación de una capa de electrolito sobre el metal. Por ende, la corrosión atmosférica de metales transcurre por un mecanismo de naturaleza electroquímico (Chico, B., de la Fuente, D., Simancas, J., & Morcillo, M.). Por lo general, la corrosión atmosférica de los metales es producto de ataques electroquímicos; pues los metales al poseer electrones de gran movilidad son capaces de contribuir en la formación de celdas electroquímicas en su superficie (González, 2010).

La corrosión atmosférica es un proceso discontinuo de corrosión se activa cada vez que el sustrato metálico se encuentra humedecido por una película electrolítica, cuyo espesor oscila desde unas monocapas moleculares de agua hasta 400 μm – 700 μm (Díaz, 2012).

La corrosión atmosférica puede ser clasificación en (Alcántara González, 2018):

- **Corrosión seca.** Se produce en los metales que tienen una energía libre de formación de óxidos negativos.
- **Corrosión húmeda.** Requiere de la humedad atmosférica, y aumenta cuando la humedad excede de un valor crítico.

- **Corrosión por mojado.** Se origina cuando se expone el metal a la lluvia o a otras fuentes de agua.

2.9.2. Factores de la Corrosión Atmosférica

La corrosión atmosférica es producto de algunos factores de contaminación y meteorológicos que influyen en la determinación de la intensidad y la naturaleza de los procesos corrosivos, y cuando actúan simultáneamente, aumentan sus efectos. Es importante considerar otros factores como las condiciones de exposición, la composición del metal y las propiedades del óxido formado, que, combinados entre sí, también contribuyen en los procesos de corrosión (Fernández Paniagua, 2007).

La característica atmosférica más importante relacionada directamente con el proceso corrosivo es la humedad provocada por la precipitación atmosférica, pues da origen al electrolito necesario en el proceso electrolítico. Otras influencias son principalmente el oxígeno y además la degradación por la radiación global del sol (Fernández Paniagua, 2007).

2.10. Productos de la Corrosión Atmosférica

La corrosión atmosférica es el ataque de un metal (o una aleación) por el entorno atmosférico al que está expuesto. Esta corrosión es causada por el ataque simultáneo de agua de lluvia o agua condensada, oxígeno contenido en el aire y contaminantes atmosféricos. La corrosión atmosférica es un tipo especial de corrosión porque el electrolito está representado por una fina película de humedad, cuyo espesor no supera unos pocos cientos de micrómetros. Se puede suponer que dicha película siempre está saturada de oxígeno y que la difusión no se ve obstaculizada. Este tipo de corrosión puede ser intermitente, porque se detiene cuando la superficie del metal ya no está húmeda. Cuando se sumerge en agua o en una solución salina, el metal está en contacto permanente con el electrolito, pero la corrosión puede ralentizarse por la débil difusión de oxígeno a los sitios catódicos.

La primera explicación teórica de la corrosión atmosférica de los metales fue dada por Vernon (1923) y fue completada más tarde por Rozenfeld (1969) y por Gradel (1981) para el aluminio en la década de 1980. Vernon introdujo el concepto del grado crítico de humedad, el umbral por debajo del cual prácticamente no se producirá corrosión. El valor de este umbral depende de varios factores, como la naturaleza y concentración de los contaminantes atmosféricos y el estado de la superficie del metal.

Esta es la forma de corrosión atmosférica observada con más frecuencia, donde las capas o bolsas de agua se forman en la superficie del metal y la superficie del metal permanece constantemente en contacto con el agua. La velocidad de corrosión dependería de la solubilidad del producto de corrosión. Una mayor solubilidad significa una mayor tasa de corrosión, porque los iones disueltos aumentan la conductividad electrolítica. En caso de condiciones alternas secas y húmedas, la película de producto de corrosión seca puede absorber la humedad del aire, lo que aumenta la velocidad de corrosión del metal al poner la humedad en contacto con la superficie del metal. La formación de pátina en el cobre, como la brochantita, y la corrosión de estructuras de hierro y acero son ejemplos comunes de corrosión causada por atmósfera húmeda.

Los productos de corrosión juegan un papel importante en el comportamiento de la corrosión y la protección de los productos de corrosión formados en el metal expuesto depende de su composición química, conductividad, adherencia, compacidad, solubilidad, espesor, higroscopicidad y morfología. Los productos de corrosión del acero al carbono que se forman en la atmósfera tienden a ser protectores, por lo que la velocidad de corrosión disminuye con el paso del tiempo, alcanzando un estado estable en unos pocos años. Según Lutviasari & Siska (2018) los productos de corrosión que se encuentran comúnmente en la exposición atmosférica del acero, a saber, lepidocrocita (γ -FeOOH) y goethita (α -FeOOH), en atmósferas marinas, la formación de akaganeita (β -FeOOH) y magnetita (Fe_3O_4) es particularmente importante. Mientras que las películas de óxido formadas en la

aleación de Al en un ambiente atmosférico generalmente consisten en boehmita (AlOOH), bayerita (Al(OH)_3) y Al_2O_3 . Las principales fases determinadas en acero galvanizado fueron: zincita (ZnO), simonkolleita ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2\text{H}_2\text{O}$), y hidroxiclorosulfato de zinc ($\text{Zn}_{12}(\text{OH})_{15}\text{Cl}_3(\text{SO}_4)_3\text{H}_2\text{O}$) e hidrato de hidróxido de sulfato de zinc ($\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_{65}\text{H}_2\text{O}$).

2.11. Métodos de Atenuación de la Corrosión

La prevención de la corrosión se refiere a las medidas que se implementan para prevenir la aparición de corrosión. Las medidas de prevención están diseñadas para proteger materiales, sustratos y estructuras metálicas del deterioro que resulta de la interacción química o electroquímica de una sustancia con su entorno inmediato. La prevención de la corrosión se refiere a las soluciones utilizadas en las industrias para prevenir el agotamiento de las propiedades físicas, mecánicas y químicas de un material que normalmente es causado por la corrosión. La prevención de la corrosión se utiliza en las industrias para mantener la seguridad, fiabilidad y eficacia de los materiales. También ayuda a reducir los costosos procesos de reemplazo necesarios cuando se produce la corrosión.

El mayor inconveniente de los recubrimientos es que a menudo es necesario quitarlos y volver a aplicarlos.

Los recubrimientos que no se aplican con corrección pueden fallar rápidamente y provocar un aumento de los niveles de corrosión. Los recubrimientos también pueden contener compuestos orgánicos volátiles, que pueden hacerlos vulnerables a la corrosión.

2.11.1. Métodos de Protección con Recubrimiento

En la protección pasiva contra la corrosión, el daño se evita aislando mecánicamente el contenido del paquete de los agentes corrosivos agresivos, por ejemplo, mediante el uso de capas protectoras, películas u otros revestimientos. Sin embargo, este tipo de protección contra la corrosión no cambia ni la capacidad general de corrosión del contenido del paquete ni la agresividad del agente corrosivo y es por lo que este enfoque se conoce como protección pasiva contra la corrosión. Si la capa protectora, película, etc. se destruye en cualquier punto, la corrosión puede ocurrir en muy poco tiempo.

- Revestimientos de Barrera

Una de las formas más fáciles y económicas de prevenir la corrosión es utilizar revestimientos de barrera como pintura, plástico o polvo. Los polvos, incluidos epoxi, nailon y uretano, se calientan hasta la superficie del metal para crear una película delgada.

El plástico y las ceras a menudo se rocían sobre superficies metálicas. La pintura actúa como recubrimiento para proteger la superficie del metal de la carga electroquímica que proviene de los compuestos corrosivos. Los sistemas de pintura actuales son en realidad una combinación de diferentes capas de pintura que cumplen diferentes funciones. La capa de imprimación actúa como un inhibidor, la capa intermedia se suma al espesor total de la pintura y la capa de acabado proporciona resistencia a los factores ambientales. (Schweitzer, Taylor, & Francis, 2010). En la Figura 4 se muestra el efecto benéfico de un revestimiento sobre la corrosión de un acero al carbono.



Figura 4. Una placa de acero con bajo contenido de carbono después de la exposición a la pulverización de agua salada, un lado es tratado con un revestimiento (Adaptada de DropWise S.A. 2016).

- Galvanización Caliente

Este método de prevención de la corrosión implica sumergir el acero en zinc fundido. El hierro en el acero reacciona con el zinc para crear una capa de aleación fuertemente adherida que sirve como protección. El proceso ha existido durante más de 250 años y se ha utilizado para la protección contra la corrosión de esculturas artísticas y equipos de juegos infantiles. En comparación con otros métodos de prevención de la corrosión, la galvanización es conocida por tener costos iniciales más bajos, sostenibilidad y versatilidad. (Porter, 1991).

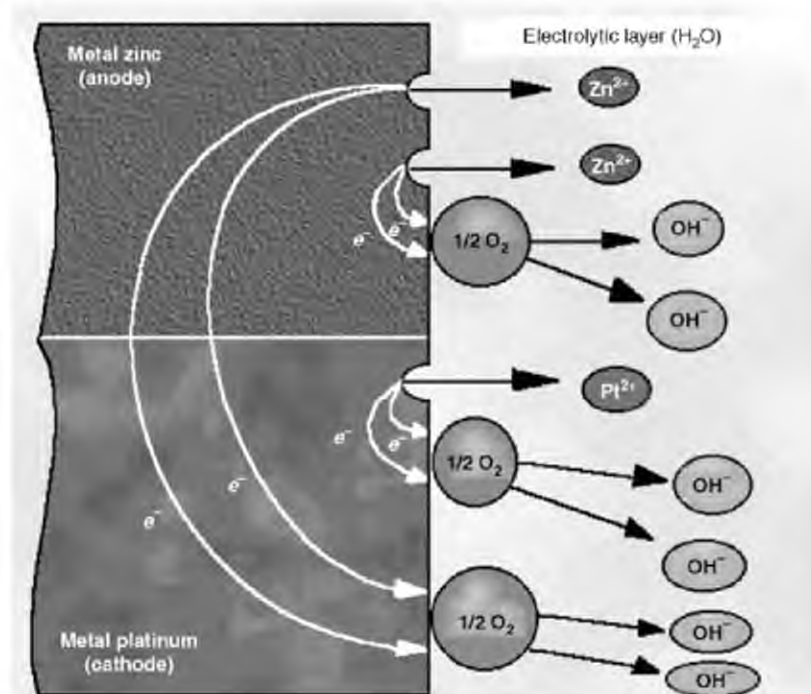


Figura 5. Presentación esquemática de la reacción de corrosión en el acoplamiento galvánico de zinc y platino. (Adaptada de Veleva, L. 2003)

La Figura 5 muestra esquemáticamente el acoplamiento galvánico. Desafortunadamente, la galvanización no se puede hacer en el sitio, lo que significa que las empresas tienen que sacar el equipo del trabajo para ser tratado. Algunos equipos pueden ser simplemente demasiado grandes para el proceso, lo que obliga a las empresas a abandonar la idea por completo. Además, si el proceso no se realiza correctamente, el zinc se puede astillar o pelar. Y una alta exposición a los elementos ambientales puede acelerar el proceso de desgaste del zinc, lo que lleva a un mayor número de revisiones de mantenimiento. Por último, los vapores de zinc que se desprenden del proceso de galvanizado son tóxicos.

- Acero Aleado (Inoxidable)

El acero aleado es uno de los métodos de prevención de la corrosión más efectivos que existen, ya que combina las propiedades de varios metales para brindar mayor fuerza y resistencia al producto resultante. El níquel resistente a la corrosión, por ejemplo, combinado con cromo resistente a la oxidación da como resultado una aleación que se puede utilizar en entornos químicos oxidados y reducidos. Las diferentes aleaciones brindan resistencia a diferentes condiciones, lo que brinda a los usuarios una mayor flexibilidad. (Peckner, Donald, & Bernstein, 1977)

A pesar de su eficacia, el acero aleado es muy caro. Es probable que las empresas con recursos financieros limitados tengan que recurrir a otros métodos.

El monitoreo de las condiciones de la superficie es crítico, ya que las grietas o raspaduras pueden resultar en un aumento de la corrosión. Las empresas también deben asegurarse de que los agentes utilizados en el mantenimiento no incluyan propiedades de corrosión.

2.11.2. Métodos de Protección sin Recubrimiento

- Protección Catódica

La protección catódica protege contra la corrosión galvánica, ocurre cuando dos metales diferentes se juntan y se exponen a un electrolito corrosivo. Para evitar el efecto corrosivo, los sitios activos en la superficie del metal deben convertirse en sitios pasivos proporcionando electrones de otra fuente, típicamente con ánodos galvánicos adheridos sobre o cerca de la superficie, como se ilustra en la Figura 6. Los metales utilizados para los ánodos incluyen aluminio, magnesio o zinc. (Roberge, 1999).

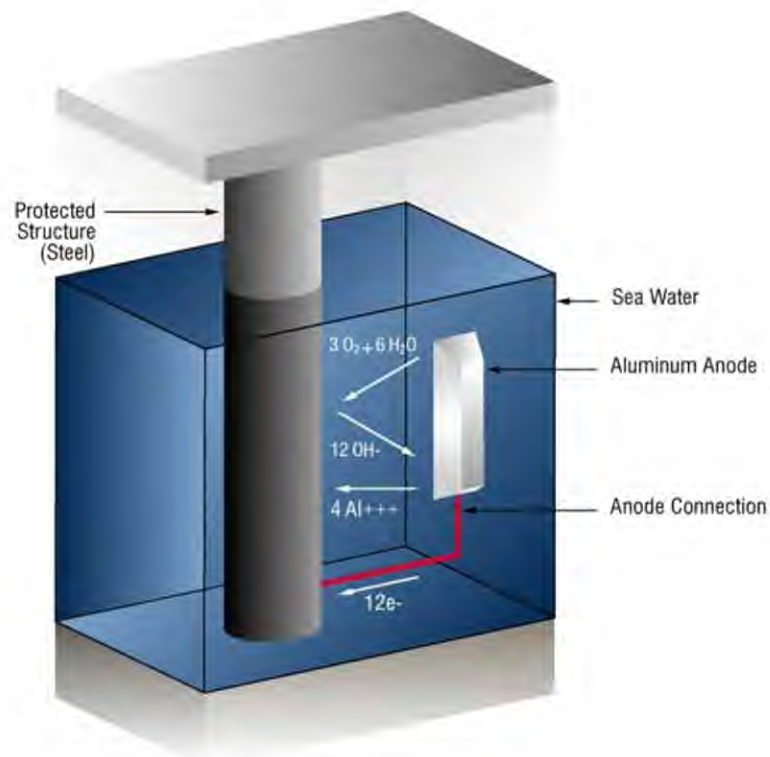


Figura 6. Diagrama de un sistema de protección catódica (Adaptada de **(Baxter R, 2021)**).

Si bien la protección catódica es altamente efectiva, los ánodos deben revisarse con frecuencia, lo que puede aumentar los costos de mantenimiento. También aumentan el peso de la estructura adjunta y no siempre son efectivos en entornos de alta resistividad. Finalmente, los ánodos conducen a un mayor flujo de agua en los barcos y otros equipos submarinos.

- Protección de sacrificio para la prevención de la corrosión

La protección de sacrificio es un método de protección contra la corrosión en el que un metal más activo electroquímicamente se une eléctricamente a un metal menos activo. El metal altamente activo dona electrones para reemplazar aquellos que pueden haberse perdido durante la oxidación del metal protegido. Esto revierte el metal protegido a su forma original y, por lo tanto, evita que se corra. Los materiales utilizados como ánodos de sacrificio son metales puramente activos, como magnesio o zinc, o las aleaciones de aluminio o magnesio desarrolladas específicamente para usarse como ánodos de sacrificio. (Baeckmann, Schwenck, & Prinz, 1997)

La protección de sacrificio, como se muestra en la Figura 7, se puede proporcionar mediante el uso de ánodos, generalmente suministrados con correas de fundición o cables conductores. Los cables conductores se pueden unir a la estructura mediante conexiones mecánicas o soldadas, y deben tener baja resistencia y aislamiento para evitar que se corroan o se dañen mecánicamente.

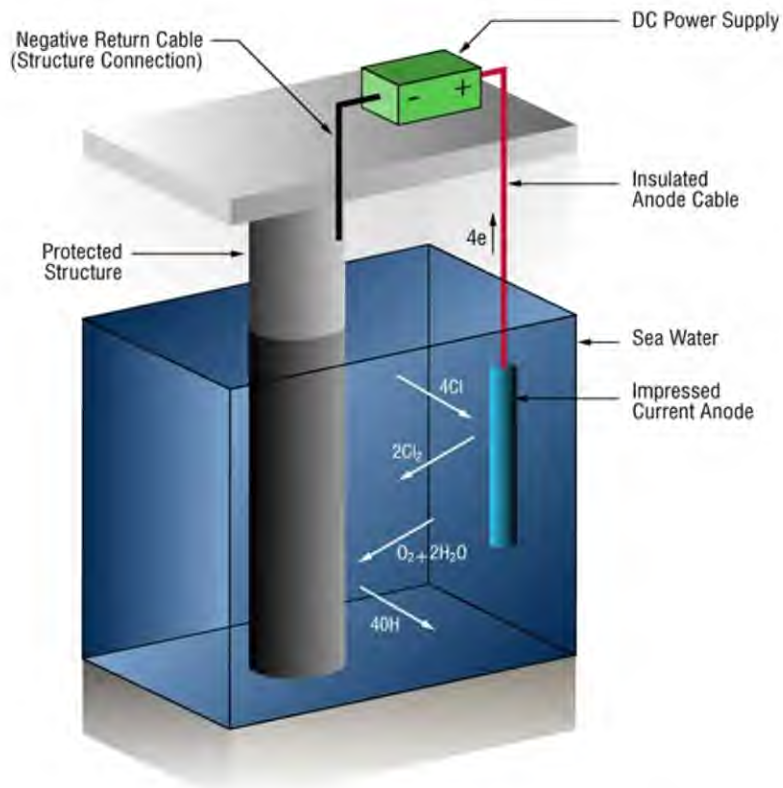


Figura 7. Diagrama de un Sistema de ánodos de sacrificio (Adaptada de (Baxter R, 2021))

2.12. Técnicas de Caracterización de Metales

La Caracterización de metales se refiere al proceso amplio y general mediante el cual se prueban y miden la estructura y las propiedades de un material. Es un proceso fundamental en el campo de la ciencia de los materiales, sin el cual no se podría determinar ningún conocimiento científico de los materiales de ingeniería. El alcance del término a menudo difiere; algunas definiciones limitan el uso del término a técnicas que estudian la estructura microscópica y las propiedades de los materiales, mientras que otras usan el término para referirse a cualquier

proceso de análisis de materiales, incluidas técnicas macroscópicas como pruebas mecánicas, análisis térmico y cálculo de densidad. La escala de las estructuras observadas en la caracterización de materiales varía desde el Angstrom, como en la formación de imágenes de átomos individuales y enlaces químicos, hasta centímetros, como en la formación de imágenes de estructuras de grano grueso en metales.

Si bien se han practicado muchas técnicas de caracterización durante siglos, como la microscopía óptica básica, constantemente surgen nuevas técnicas y metodologías. En particular, la llegada del microscopio electrónico y la espectrometría de masas de iones secundarios en el siglo XX ha revolucionado el campo, permitiendo la obtención de imágenes y el análisis de estructuras y composiciones en escalas mucho más pequeñas de lo que era posible anteriormente. Esto ha llevado a un gran aumento en el nivel de comprensión en cuanto a por qué diferentes materiales muestran diferentes propiedades y comportamientos. Más recientemente, la microscopía de fuerza atómica ha aumentado aún más la resolución máxima posible para el análisis de ciertas muestras en los últimos 30 años.

2.12.1. Espectroscopia Mössbauer (EM)

El efecto Mössbauer, tal como se aplica generalmente al estudio de los minerales, se basa en el hecho de que el ^{57}Fe , que es un producto de descomposición del ^{57}Co , es inestable. El ^{57}Fe se desintegra al emitir un rayo gamma (rayos γ), junto con otros tipos de energía. Si un núcleo emite radiación o cualquier otra forma de energía (en este caso, en forma de rayos γ), el núcleo debe retroceder (o moverse) con un momento igual y opuesto para preservar su energía (E), de la misma manera que una pistola (por analogía, el núcleo) retrocede cuando se dispara una bala (el rayo γ). (Homonnay, Kuzmann, & Németh, 2004)

La espectroscopia Mössbauer es una técnica versátil que se utiliza para estudiar la estructura nuclear por la absorción y reemisión de rayos gamma, parte del espectro electromagnético. La técnica utiliza una combinación del efecto Mössbauer y Doppler para probar las transiciones hiperfinas entre los estados excitado y fundamental del núcleo. La espectroscopía Mössbauer requiere el uso de sólidos o cristales que tienen una probabilidad de absorber el fotón sin retroceso, muchos isótopos exhiben características Mössbauer, pero el isótopo más comúnmente estudiado es el ^{57}Fe .

En las últimas décadas, la espectroscopia Mössbauer se ha utilizado para caracterizar compuestos de metales de transición, ya que el nucleido de Mössbauer más convenientemente medible es un metal de transición: el hierro. Como el hierro es un elemento constituyente natural de un material, la

interpretación de los espectros de ^{57}Fe Mössbauer es bastante sencilla en el sentido de que la información obtenida es característica del compuesto huésped (Balestrino & Tebano). El hierro puede sustituirse por otros metales de transición en compuestos que no contienen hierro, y luego la sonda ^{57}Fe Mössbauer proporciona información sobre las interacciones hiperfinas en el sitio de la red donde se aloja la sonda. En estos casos, se necesitan consideraciones cuidadosas para explicar los parámetros de Mössbauer observados y su relevancia para las propiedades físicas y químicas del compuesto huésped. Los óxidos que contienen metales de transición son de particular importancia debido a algunas propiedades electrónicas y magnéticas únicas, como la superconductividad a alta temperatura y la magnetorresistencia colosal. En estos casos, la movilidad de los electrones suele ser lo suficientemente alta como para eliminar los llamados "efectos secundarios" que perturban los espectros de emisión de Mössbauer, debido a la desintegración radiactiva del ^{57}Co , el nucleido madre del ^{57}Fe .

2.12.2. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X es una herramienta que se utiliza para identificar la estructura atómica y molecular de un cristal, en la que los átomos cristalinos hacen que un haz de rayos X incidentes difracte en muchas direcciones específicas. Al medir los ángulos e intensidades de estos haces difractados, un cristalógrafo puede producir una imagen tridimensional de la densidad de electrones dentro del cristal.

A partir de esta densidad de electrones, se pueden determinar las posiciones medias de los átomos en el cristal, así como sus enlaces químicos, su desorden e información diversa de diferentes materiales, especialmente minerales y aleaciones. La línea de luz MCX puede realizar una amplia gama de experimentos de difracción que no son monocristalinos, desde difracción de ángulo rasante y reflectividad a través de tensión residual y análisis de textura hasta identificación de fase, estudios estructurales y estudios cinéticos. Los sistemas que pueden investigarse varían desde películas delgadas orgánicas e inorgánicas a través de superficies modificadas térmicamente y / o mecánicamente de componentes mecánicos hasta polímeros o catalizadores. También se pueden investigar materiales muy desordenados en forma de películas, polvos y fibras (Bragg, 1991).

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos). Cuando los rayos X son dispersados por una red cristalina, se observan picos de intensidad dispersada, que corresponden a las siguientes condiciones:

- El ángulo de incidencia = ángulo de dispersión.
- La diferencia de longitud de trayectorias es igual a un número entero de longitudes de onda.

La condición de máxima intensidad contenida en la ley de Bragg permite calcular detalles sobre la estructura cristalina, o si se conoce la estructura cristalina, determinar la longitud de onda de los rayos X incidente sobre el cristal.

2.12.3. Espectroscopia Infrarrojo (FTIR)

A diferencia de la espectroscopia UV y visible, que utilizan absorbancias de energía más grandes que las transiciones electrónicas, la espectroscopia de infrarrojos se basa en absorbancias de energía mucho más pequeñas que se producen entre varios estados vibracionales y rotacionales. Solo las moléculas que experimentan un cambio neto en el momento dipolar durante los movimientos de vibración y rotación pueden absorber la radiación IR. Las moléculas homonucleares, como O_2 , N_2 o Cl_2 , no son activas en IR porque no se produce ningún cambio neto en el momento dipolar. Las vibraciones moleculares se pueden clasificar como estiramiento o flexión. El estiramiento es el resultado de distancias cambiantes continuas en un enlace entre dos átomos. La flexión se refiere a un cambio en el ángulo entre dos enlaces. Los movimientos de flexión incluyen tijeras, balanceo, meneo y torsión. Los diversos tipos de vibraciones y rotaciones absorben a diferentes frecuencias dentro de la región infrarroja, lo que resulta en propiedades espectrales únicas para diferentes especies moleculares.

La instrumentación básica para la espectroscopia IR incluye una fuente de radiación, un selector de longitud de onda, un contenedor de muestras, un

transductor (detector) y un procesador de señales. Las fuentes, los transductores y los divisores de haz variarán según se midan los espectros de infrarrojos cercanos, medios o lejanos. La mayor parte de la identificación de compuestos orgánicos se puede realizar en el IR medio. Para IR medio, la fuente de radiación puede ser un fulgor, globar o láser de Nernst. Los transductores de infrarrojos (detectores) son dispositivos sensibles a la temperatura que experimentan grandes cambios en ciertas propiedades (por ejemplo, resistencia eléctrica y potencial dependiente de la temperatura) ante pequeñas variaciones de temperatura. Los ejemplos incluyen bolómetros, termopares y transductores fotoconductores. Las fuentes y los transductores son los mismos para los instrumentos infrarrojos dispersivos y de transformada de Fourier (FTIR).

Los instrumentos de infrarrojos dispersivos registran la absorción de energía a medida que el instrumento escanea el espectro de energía de infrarrojos. Estos instrumentos operan en el dominio de la frecuencia. Los instrumentos FTIR funcionan en el dominio del tiempo. En los espectros producidos por los instrumentos infrarrojos por transformada de Fourier, todas las longitudes de onda emitidas por la fuente están presentes. Los datos de frecuencia del instrumento FTIR se obtienen usando espejos en un interferómetro de Michelson para producir una señal que se transforma en datos con una frecuencia mucho más baja mientras contiene la misma información que la señal IR original. El uso de un interferómetro ofrece una ventaja cuando se utilizan técnicas de sustracción de fondo.

Un método comúnmente utilizado para el análisis de muestras sólidas limpias es la técnica de mull. La técnica consiste en moler el material en un polvo fino y luego dispersarlo en una matriz líquida o sólida para formar una masa. Se han formado masas líquidas combinando el analito en polvo con Nujol. La masa líquida se analiza entre placas de sal como se describe anteriormente. La desventaja de Nujol es que las bandas de hidrocarburos pueden interferir con las absorbancias de los analitos. Un segundo método para formar una masa implica moler el analito en polvo con bromuro de potasio seco y formar un disco. La relación de analito a bromuro de potasio suele ser de aproximadamente 1: 100 (Hage, et al., 2018). Los materiales se muelen juntos usando un mortero y maja o un pequeño molino de bolas. Luego, la mezcla se presiona en una matriz entre $6,8948 \times 10^7$ - $1,03421 \times 10^8$ Pa para formar un pequeño disco transparente y se analiza. Se debe tener cuidado al preparar el disco para protegerlo de la humedad. Es común ver absorbancias de humedad cuando se utilizan discos de bromuro de potasio. En algunos casos, el análisis en fase vapor proporciona diferencias en la frecuencia e intensidad de la absorbancia en comparación con el análisis en fase sólida o líquida (Schrader, 1995).

La reflectancia total atenuada (ATR) es un método en el que se hace incidir luz en una muestra para adquirir información estructural y de composición. La ATR es una de las tecnologías de análisis más usadas para la espectroscopia FTIR. La razón del uso ubicuo de la ATR es que permite analizar muestras sólidas y líquidas de forma ordenada, lo que simplifica la medición de prácticamente todas las

sustancias. A diferencia de la transmisión (que es el otro método de muestreo cuyo uso también está muy extendido), el paso de luz de la medición es independiente del grosor de la muestra. La ATR es un método basado en el reflejo interno y el paso de luz de la muestra depende de la profundidad de penetración de la energía infrarroja en la muestra. Una muestra sólida puede tener un grosor de 100 micrones o 100 mm y el espectro infrarrojo registrado tendrá básicamente el mismo aspecto.

En la reflectancia total atenuada (ATR), la energía de la luz pasa a través de un material óptico (es decir, el sensor de ATR) que presenta dos características principales:

- Este debe ser ópticamente transparente a la frecuencia de la energía, de modo que el material del sensor absorba poca o ninguna radiación.
- El material del sensor ATR tiene un índice de refracción mayor que el del medio circundante, de modo que la ATR actúa como una guía de ondas y refleja internamente la energía de la luz.

En función del material óptico que se seleccione y de la forma en la que se fabrique el sensor, el número de reflejos o nodos se podrá controlar con cuidado. El paso de luz eficaz del sensor ATR se define por el número de reflejos internos multiplicado por la profundidad de penetración de la onda evanescente. En cada nodo, una onda estacionaria de energía emana en la superficie.

Capítulo III

Instrumentación y Metodología

3. Descripción del Estudio

En este apartado se desarrollará una descripción detallada de la parte experimental y de la metodología empleada en la investigación de evaluación de la corrosión atmosférica. Se desarrolla una presentación puntual de la preparación de probetas de ensayo expuestas a la atmósfera marina para estudiar el envejecimiento acelerado. Se usará un análisis de caracterización espectroscópica del polvo molido como la herramienta útil para monitorear el deterioro de los recubrimientos, la agresividad de ciertos entornos y la caracterización de los productos de la corrosión

3.1. Descripción de la Estación de Ensayo

Las muestras se colocaron en bastidores en las estaciones de ensayos son bastidores, que contaban con un captador de SO₂ y de cloruros, incluyendo un sistema de albergue de estos y, además; instalaciones meteorológicas para la medición de la humedad relativa y temperatura. Las probetas en los bastidores se colocaron con una inclinación de 45°, atendiendo las normas ISO/DIS 8565 y ISO 2810 (González, 2010).

La primera estación de ensayo denominada “*Estación Costera*” (Figura 8a) se encuentra en la provincia de Colón en la costa del Caribe en el área del Fuerte

Sherman, ubicado con latitud norte de $9^{\circ} 21' 43''$ y longitud oeste correspondiente a $79^{\circ} 57' 2''$ a 60 m de la costa y protegida por un bosque de mangle.



Figura 8. La figura de la izquierda (a) corresponde a la Estación Sherman Costera, específicamente en la zona del antiguo Fuerte Sherman. La figura de la derecha (b) corresponde a la Estación Tocumen, específicamente en la Sede de la Universidad Tecnológica de Panamá.

La segunda estación se localiza en las cercanías de la costa Pacífica en un sitio urbano de la Ciudad de Panamá a 5 km de la costa y fue nombrada “*Estación Tocumen*” (Figura 8b) cuya posición geográfica es $9^{\circ} 4' 2''$ de latitud norte y $79^{\circ} 24' 16''$ de longitud oeste (González, 2010).

3.2. Preparación de las Probetas

La composición de cada acero se da en la Tabla 2.

Tabla 2. Composición de los aceros usados en este estudio (composición nominal)

Tipo de acero	Composición (% de masa)					
	C	Cu	Mn	P	Si	Cr
A-36 CS	0.150 ± 0.004	0.01	0.42	0.20	0.234	0.01
A-588 WS	0.163 ± 0.002	0.16	0.75	0.10	0.23	0.18

Las dimensiones de las probetas corresponden a 10 cm x15 cm con 4 mm de espesor; instaladas en bastidores colocados en los sitios protegidos antes descritos y seleccionados específicamente por sus ambientes representativos.

La recolección de las probetas se realiza con extremo cuidado empleando guantes de látex (ver Figura 9), la recolección de herrumbre se realiza mediante el raspado con espátula de cada una de las caras de las probetas separando las muestras provenientes de la cara expuesta al cielo de la cara expuesta al suelo.

El óxido que denominamos "capa de óxido inconsistente", se recogió de las caras hacia el cielo y hacia el suelo. Las capas compactas de óxido, más cercanas al sustrato, también se eliminaron cuidadosamente de la superficie de la muestra con una espátula, tanto en las caras hacia el cielo como hacia el suelo. El óxido se pulverizó con mortero y pistilo para la identificación de las fases. Los polvos de corrosión se identificaron como se indica en la Tabla 3.

Tabla 3. Designación utilizada para muestras de productos de corrosión de aceros expuestos

Tipo de acero		Procedencia		Código de muestra
		Tocumen	Sherman-Costera	
A-36 CS	Herrumbre exterior - cara hacia el cielo	T1SU	C1SU	
	herrumbre exterior - cara hacia la tierra	T1SD	C1SD	
	Herrumbre compacta - cara hacia el cielo	T1PU	C1PU	
	herrumbre compacta - cara hacia la tierra	T1PD	C1PD	
	A-588 WS	Herrumbre exterior - cara hacia el cielo	T2SU	C2SU
		herrumbre exterior - cara hacia la tierra	T2SD	C2SD
	Herrumbre compacta - cara hacia el cielo	T2PU	C2PU	
	herrumbre compacta - cara hacia la tierra	T2PD	C2PD	



Figura 9. Recolección de las probetas en la Estación Tocumen.

Con el objetivo de disminuir el nivel de contaminación, las muestras son selladas previa identificación. Las herrumbres recolectadas son almacenadas en envases de polietileno previamente rotulados con el código de la probeta, la preparación de las muestras se realizó siguiendo la serie de pasos que se ilustran en la Figura 10:

- Se muele la herrumbre correspondiente a cada probeta empleando un mortero de ágata y se almacenaron en viales rotulados con el código de la probeta.

- Se toma una pequeña muestra representativa para moler nuevamente la herrumbre junto con sacarosa para darle consistencia.



Figura 10. Preparación de la herrumbre para la medición con las técnicas espectroscópica.

- Se agrega una porción del polvo macerado en una prensa para fabricar unas pastillas; que posteriormente serán utilizadas en los análisis por técnicas espectroscópica (espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X para polvos y espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier).

- Los espectros de infrarrojos por transformada de Fourier de reflexión total atenuada (ATR-FTIR) se registraron en el intervalo de 4000-400 cm^{-2} en un espectrofotómetro FTIR Frontier de Perkin Elmer con reflectancia total atenuada (ATR). Se utilizó una resolución de 2 cm^{-1} para obtener todos los espectros.
- Las mediciones de XRD de las muestras se realizaron utilizando un difractómetro de polvo PANalytical X'Pert, radiación Cu K_{α}). El rango del ángulo de difracción (2θ) estaba entre 20° y 80°. El ancho del paso fue de 0,02°.
- Los espectros Mössbauer se registraron a temperatura ambiente y a 18 K para todas las muestras, en un espectrómetro en la geometría de transmisión estándar, moviendo el motor lineal con una señal de referencia triangular. Se utilizó una fuente de ^{57}Fe / Rh de 20 mCi (370 MBq) de actividad inicial. El espectrómetro se calibró periódicamente mediante la recopilación del espectro Mössbauer a RT de una lámina estándar de α -Fe. Todos los espectros se ajustaron utilizando una rutina basada en líneas de Voigt.
- La morfología de la herrumbre se examinó con un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-5600 operado a un voltaje de aceleración de 15 y 20 kV. La distribución de Cr en la herrumbre se analizó mediante espectroscopía de dispersión de energía (EDS) utilizando la técnica de barrido lineal en la sección transversal de la herrumbre.

3.3. Determinación de la Velocidad de Corrosión

La velocidad de corrosión aumenta con la concentración de sustancias capaces de ionizarse en la película de humedad, por lo tanto; los valores de corrosión permiten aproximar la agresividad del medio en el área en las que fueron expuestas.

La determinación de la velocidad de corrosión se realiza mediante el método de pérdida de peso para cada muestra de acero utilizando un tratamiento químico según las normas ASTM G1 e ISO/DIS 8407.03. Estas normas muestran el siguiente procedimiento:

- Se separan los productos de oxidación (herrumbre) y algunos se guardan para pruebas posteriores.
- El metal se somete a un decapado electroquímico, de tal manera que se evite afecciones al metal subyacente.
- El decapado de la probeta de acero se lava con una solución preparada con 20 g de trióxido de antimonio, 50 g de cloruro de estaño y 1 L de ácido clorhídrico concentrado. El tiempo de inmersión para cada muestra oscila entre 25 a 30 minutos todas a una temperatura de 25 °C.
- La muestra de la probeta se somete a varias repeticiones de inmersión hasta decapar completamente los óxidos.

- Después se retira la solución de la muestra, se lava con abundante agua destilada; se seca en el horno por espacio de 10 minutos a una temperatura inferior a 60 °C y finalmente, se colocan en el desecador para alcanzar la temperatura ambiente.
- Una vez concluida la limpieza de la muestra, se pesa en la balanza analítica de precisión para determinar el peso final. Con el peso final se obtiene la diferencia entre los pesos inicial y final considerado como el peso del metal perdido por la corrosión.
- Tras realizar las inmersiones necesarias para obtener un peso significativamente repetitivo de la probeta y conocer el área de la superficie de la muestra expuesta, se procede a convertir la masa pérdida en valores de espesor de acuerdo con los requerimientos que establece la norma ISO9226.

3.4. Técnicas de Caracterización

Con las muestras de las probetas tratadas químicamente y contenidas en viales se realizaron las mediciones espectrométricas que se describen a continuación:

3.4.1. Técnica de Caracterización por Espectroscopia Mössbauer (EM)

La técnica experimental de caracterización por espectroscopia Mössbauer representa la ocurrencia de los procesos de transiciones entre niveles de energía nuclear con la subsecuente absorción-emisión resonante sin retroceso de la radiación gamma. Esta propiedad fundamental de la emisión y absorción de rayos gamma por núcleo de átomos que están enlazados en un sólido permite un poder de resolución intrínseco mucho más significativo comparado con cualquier otra forma de espectroscopia (Sorescu, 2003).

Los espectros de Mössbauer a temperatura ambiente y de 18 K para todas las muestras se recogieron en un espectrómetro que trabaja en la geometría de transmisión estándar moviendo el motor lineal con una señal de referencia triangular. Se utilizó una fuente de ^{57}Fe / Rh de 10 mCi (370 MBq) de actividad inicial. El espectrómetro se calibró regularmente mediante la recopilación del espectro RT Mössbauer de una lámina estándar de α -Fe. Todos los espectros se ajustaron utilizando la rutina base de Voigt.

La espectroscopia Mössbauer es una técnica adecuada en el análisis de materiales férricos o bañados en estaño, la cual permite determinar los compuestos y fases presentes en un material proporcionando información referente a las propiedades magnéticas de las herrumbres previamente cristalizadas o amorfas sin destruir la muestra (Garibaldi, 2003).

Las muestras previamente pulverizadas se colocaron directamente entre la fuente y el detector con el propósito de registrar el espectro Mössbauer de transmisión o absorción de dicha muestra.

Se realiza una variación muy pequeña en el intervalo de radiación utilizada con el fin de garantizar que el ancho de la línea asociada con las transiciones de salida libre sea mucho más pequeño que las energías características correspondientes a las interacciones entre el núcleo y sus electrones alrededor (interacciones hiperfinas), presentando una estructura hiperfina. La observación y análisis de la estructura hiperfina del espectro Mössbauer se obtiene a partir de la aplicación de los rayos gamma emitidos por los núcleos excitados por efecto Doppler. El intervalo Doppler de la fuente de más o menos 10 mm s^{-1} es suficientemente apropiado para observar el fenómeno de absorción resonante (Garibaldi, 2003).

La fuente consiste en un isótopo de ^{57}Co como fuente primaria del isótopo ^{57}Fe . Durante el proceso de desintegración se forma el estado nuclear excitado $^{57}\text{Fe}^*$, el cual se desintegra con gran rapidez emitiendo un fotón gamma con energía de 14,4 keV. Cuando este fotón choca con otro núcleo de ^{57}Fe en su estado fundamental será absorbido sólo bajo la condición donde la energía coincida con la diferencia energética del hierro en su estado fundamental o excitado (Garibaldi, 2003).

Es decir, la alta cantidad de movimiento del fotón gamma puede producir el retroceso y, en consecuencia, perjudicar el proceso de absorción resonante. De allí que los núcleos de ^{57}Fe y $^{57}\text{Fe}^*$ se mantienen en matrices rígidas para contrarrestar el retroceso. La probabilidad del proceso de retroceso y absorción de rayos gamma propio del efecto Mössbauer está asociado al factor de Debye-Waller, el cual depende de la amplitud vibracional cuadrática media de los núcleos, la temperatura y la longitud de onda del fotón gamma (Garibaldi, 2003).

3.4.1.1. Parámetros Mössbauer

La influencia del ambiente electrónico de los núcleos origina tres tipos de interacciones hiperfinas, la cual nos proporciona información estructural de los productos de la corrosión representando las bases para la aplicación del efecto Mössbauer (Garibaldi, 2003). Las interacciones eléctricas son: desplazamiento isomérico (δ), desdoblamiento cuadrupolar (Δ) y desdoblamiento magnético nuclear (H).

- Desplazamiento isomérico (δ): Corresponde a la interacción eléctrica del monopolio entre la distribución de la carga nuclear y el potencial generado por la distribución de la carga electrónica penetrando el núcleo (Sorescu, 2003). La ausencia del desdoblamiento de los niveles de energía nuclear

se manifiesta en un leve desplazamiento de los niveles de energía Mössbauer y, en consecuencia; el desplazamiento será diferente en la fuente y en el absorbente. Consecuentemente, el desplazamiento isomérico en el espectro Mössbauer se obtiene a partir de la distancia de la línea de resonancia desde una velocidad Doppler cero (Garibaldi, 2003), como se muestra en la Figura 11. La información de desplazamiento isomérico puede correlacionarse con el estado de oxidación del átomo de Mössbauer en un ion complejo, electronegatividad de ligaduras, número de coordinación, así como otros parámetros empíricos.

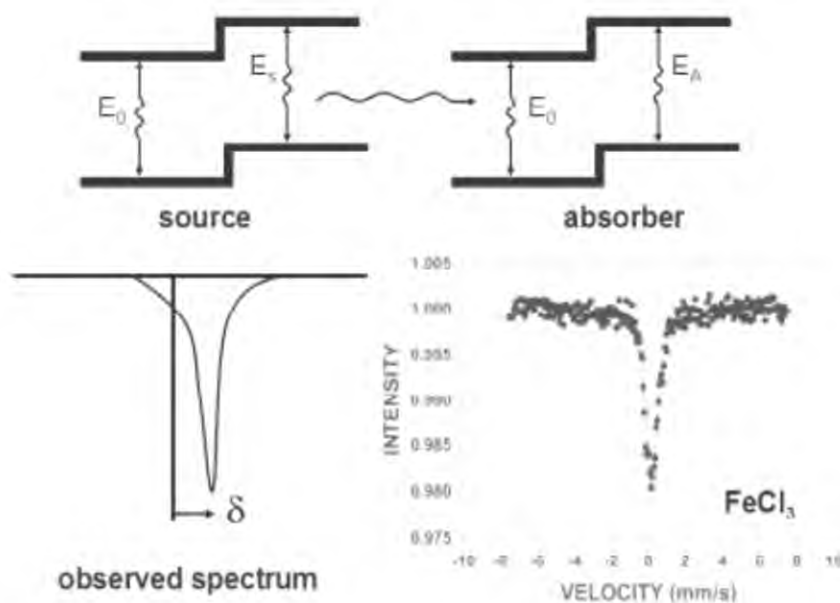


Figura 11. Cambio isomérico (Sorescu, 2003).

- Desdoblamiento cuadrupolar (Δ): Corresponde a la interacción entre el momento eléctrico cuadrupolar del núcleo y el campo eléctrico produciendo un desdoblamiento de los niveles de energía nuclear. Un desdoblamiento cuadrupolar positivo implica una elongación esferoidal del núcleo, por otro lado, un desdoblamiento cuadrupolar negativo indica una elongación hacia los polos a lo largo del eje del espín. En conclusión, el desdoblamiento cuadrupolar representa una medida de la desviación de la simetría esférica de la carga nuclear (Garibaldi, 2003). De esta interacción cuadrupolar se obtiene un desdoblamiento del nivel con estado de espín $3/2$, y el espectro experimental es un doblete (ver Figura 12).

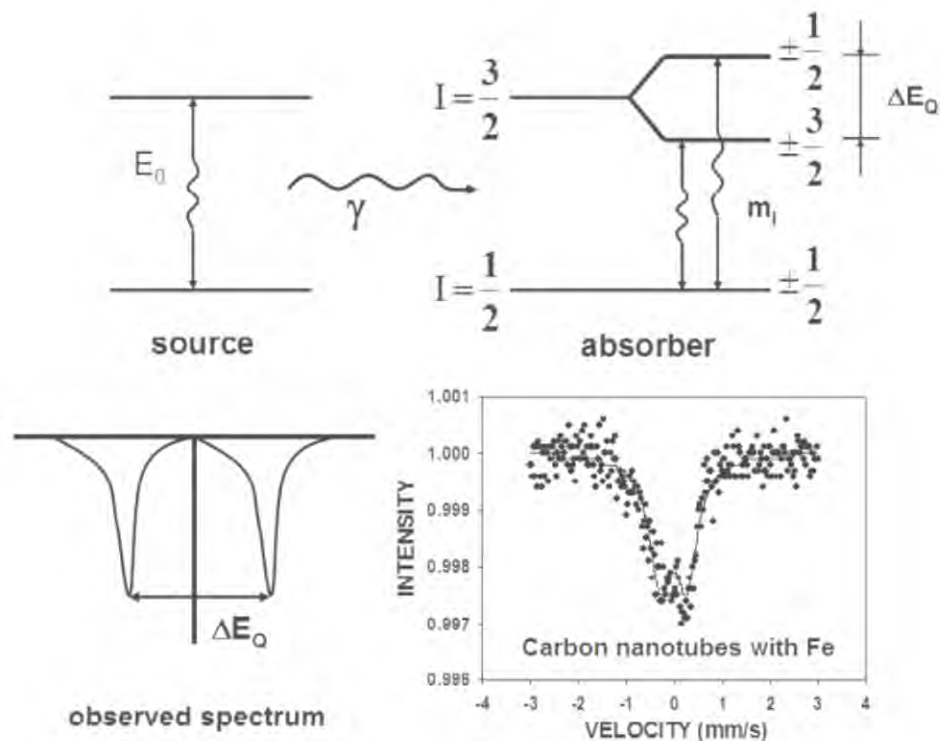


Figura 12. División Desdoblamiento cuadrupolar (Sorescu, 2003).

- Desdoblamiento magnético nuclear o interacción magnética hiperfina (H):
Corresponde a la interacción entre el momento dipolar magnético del núcleo y el campo magnético hiperfino en el sitio nuclear, produciendo desdoblamiento de los niveles nucleares (Garibaldi, 2003). La división magnética hiperfina contiene información en presencia de diferentes fases, subredes magnéticas y sitios equivalentes en la muestra incorporando el núcleo de Mössbauer, así como en la presencia en la fase de transición magnética en función de la temperatura del campo magnético hiperfino. En el caso del hierro, el espectro resultante tiene seis líneas, una muestra en polvo distribuida aleatoriamente, tienen una relación de intensidades 3:2:1:1:2:3, como se ilustra en la Figura 13.

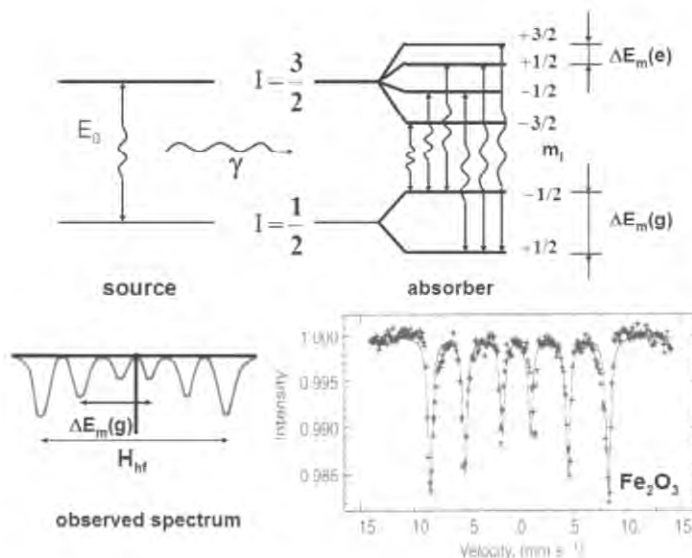


Figura 13. División magnético-hiperfina (Sorescu, 2003).

3.4.2. Técnicas de Caracterización por Difracción de Rayos X (XRD)

La técnica de difracción de rayos X se fundamenta en hacer incidir un haz de rayos x monocromático sobre el material cristalino produciendo rayos x difractados a varios ángulos. La posición e intensidad de los picos de difracción son característicos para cada material cristalino, por consiguiente, una comparación de los difractogramas de XRD de los productos de corrosión con aquellos correspondientes a los óxidos patrones es suficiente para identificar las fases presentes en la herrumbre. Las mediciones de XRD de las muestras se realizaron utilizando una difracción de rayos X (XRD, difractómetro de polvo PANalytical X'Pert, radiación Cu K α). El rango del ángulo de difracción (2θ) estaba entre 10° y 80° . El ancho de paso de $0,02^\circ$.

La identificación de productos de corrosión cristalinos de tamaño inferior a 15 nm es muy complicada debido al ensanchamiento de los picos, quedando ocultos en la línea base del espectro de identificación de estos. Mientras que, para tamaños de partículas superiores a 15 nm, la identificación de los óxidos es relativamente sencilla sin necesidad de realizar un análisis completo de patrones de difracción o cálculos de parámetros de la red (Alcántara González, 2018).

3.4.3. Técnicas de Caracterización por Espectroscopia Infrarrojo en Reflexión Total Atenuada (ATR-FTIR)

La técnica de caracterización mediante el espectro infrarrojo de la herrumbre es un proceso resultante de las interacciones de los óxidos de hierro con la radiación electromagnética en intervalos de longitud de onda entre 4000-400 cm^{-1} . Los espectros de infrarrojos por transformada de Fourier de reflexión total atenuada (ATR-FTIR) se registraron en el intervalo de 4000-400 cm^{-1} en un espectrofotómetro FTIR Frontier de Perkin Elmer con reflectancia total atenuada (ATR). Se utilizó una resolución de 2 cm^{-1} para obtener todos los espectros.

La capa de herrumbre de las probetas es pulverizada previamente para que el tamaño de sus partículas sea menor que la longitud de onda de la radiación y así evitar efectos de dispersión. Es una técnica complementaria para la confirmación de las fases y la observación de fases no cristalinas presentes en las herrumbres formadas sobre el acero (Alcántara González, 2018).

En la espectroscopía infrarroja una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. En teoría, cada molécula presenta un espectro infrarrojo característico, pues todas las moléculas tienen vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. En conclusión, a partir del análisis de las diferentes longitudes de ondas que absorbe una sustancia

en la zona de infrarrojo es posible obtener información referente a las moléculas que constituyen dicha sustancia (Alcántara González, 2018).

La técnica de absorción infrarroja presenta ciertas limitaciones para especies moleculares en las cuales existen pequeñas diferencias energéticas entre los distintos estados vibracionales y rotacionales (González, 2010).

Capítulo IV

Resultados

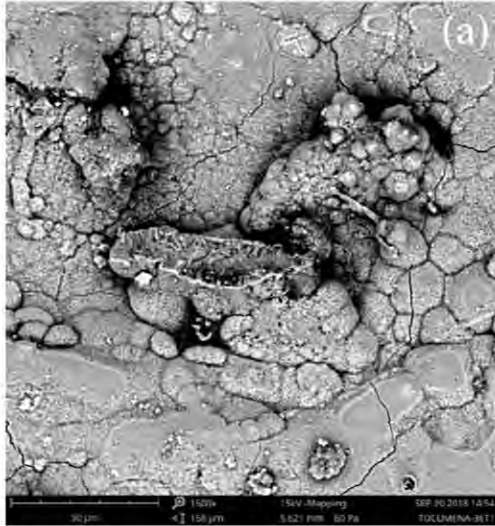
4. Caracterización de la Herrumbre

4.1. Morfología de la Superficie del Óxido

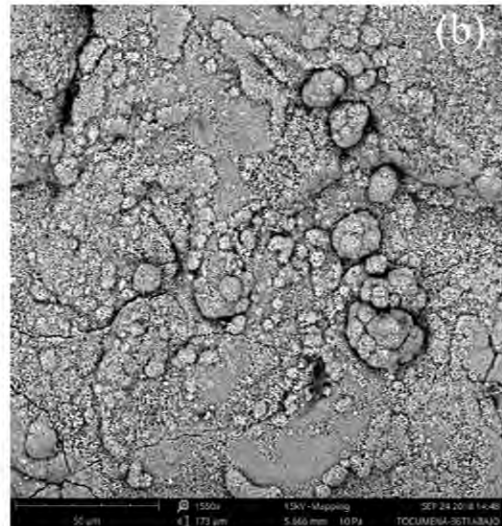
Las micrografías obtenidas con el microscopio electrónico de barrido (SEM) corresponden a las muestras de las superficies hacia el cielo y hacia la tierra de los aceros CS-A-36 (Figura 14, estación Tucumén) y WS-A-588 (Figura 15, estación Costera). Las micrografías SEM se interpretaron siguiendo la literatura (Murad E, 1987; Oh SJ, 1998; Marco JF, 2000) La morfología de la herrumbre formada fue compleja y bastante irregular. En general, la oxidación no es un proceso homogéneo, y al mismo tiempo se forman diferentes fases con diferentes formas. Para ambos tipos de acero, la presencia de huecos y microgrietas es significativamente mayor en la que mira hacia el suelo en comparación con la cara hacia el cielo

Las imágenes SEM de las muestras de cara al cielo en el sitio de Tucumén, que se muestran en la Figura 14, revelan cristales globulares y arenosos típicos de la lepidocrocita, y estructuras aciculares de goethita compuestas de cristales finos. También se observa en la cara hacia el cielo de CS (Figura 14a), una isla de lepidocrocita cristalina que aparece como laminas finas. En las superficies de las caras que miran al cielo en placas de WS se detectan cristales de maghemita de forma irregular, además de las estructuras globulares y en forma de "bola de algodón".

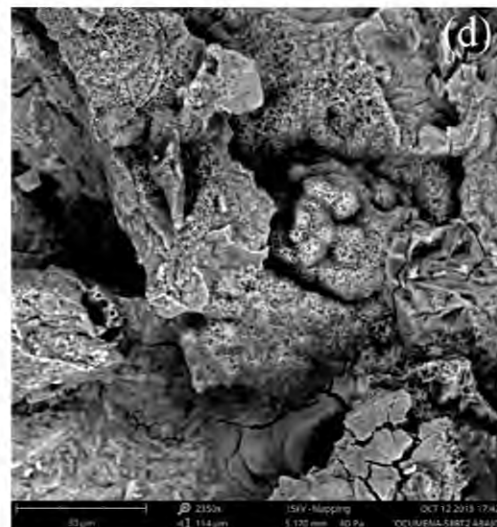
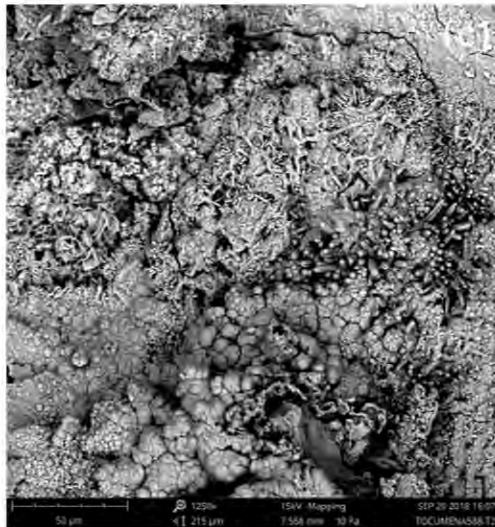
Cara al cielo



Cara al suelo



CS



WS

Figura14. Morfología de la superficie del óxido en la Estación Tucumén. La imagen de la izquierda corresponde a la parte frontal y la de la derecha de abajo y corte en escala de 100 μm .

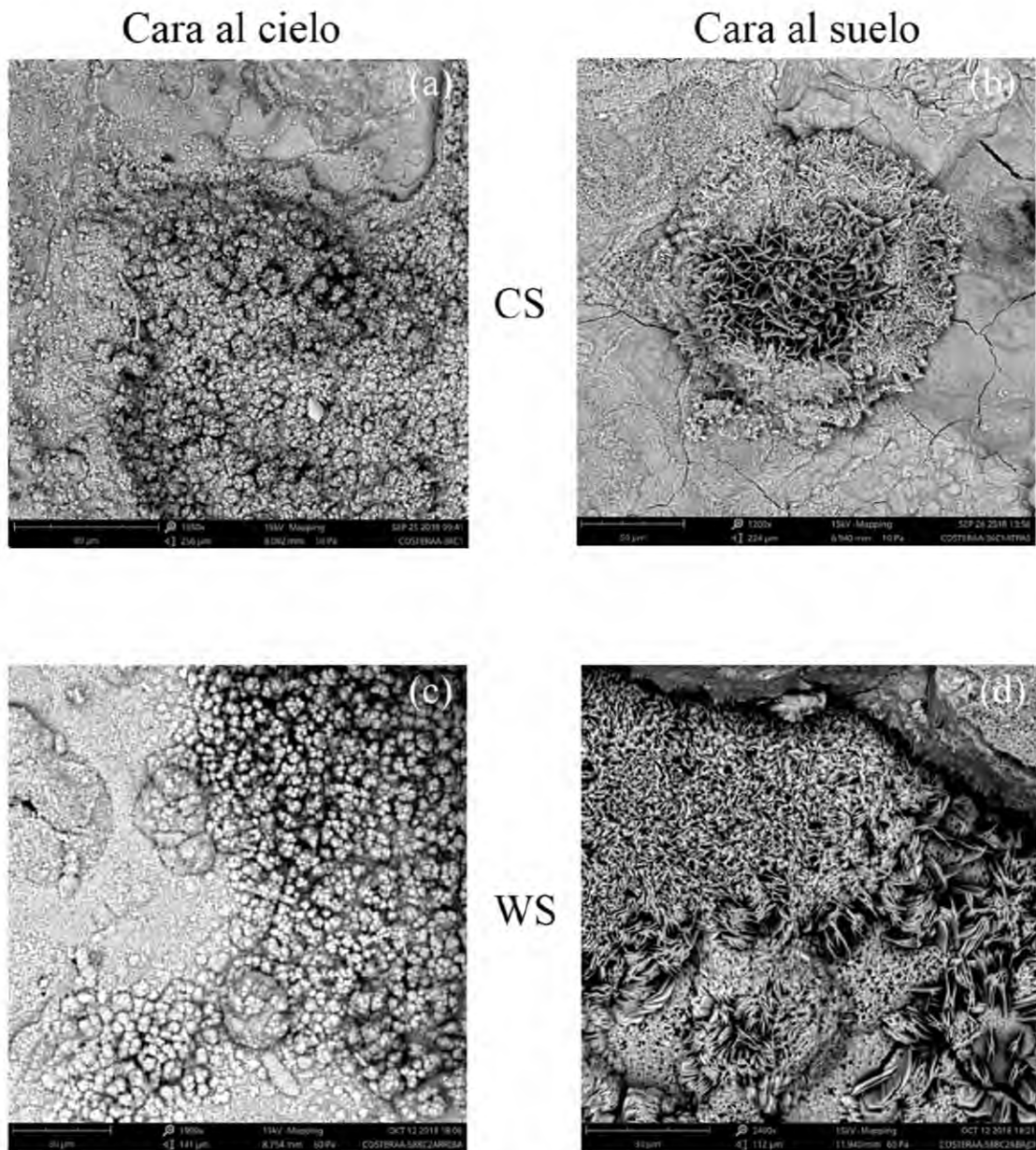


Figura 15. Morfología de la superficie del óxido en la Estación Costera de Sherman. La imagen de la izquierda corresponde a la parte de arriba 80 µm y la de la derecha de atrás y corte en escala de 200 µm.

Las micrografías de CS y WS que estuvieron expuestas en el sitio costero de Sherman (Figura 15) exhiben estructuras aciculares cristalinas de goethita y abundantes granos harinosos de cristales de maghemita de forma irregular.

La cara que mira al suelo de CS expuesta en el sitio costero de Sherman muestra numerosos nódulos de lepidocrocita en forma de nido de pájaro y diversos cristales finos consistentes con goethita. La cara que mira al suelo de WS en este sitio (Figura 15d) mostró las formaciones de pétalos de flores de lepidocrocita con estructuras en forma de varillas consideradas como goethita semicristalina.

4.1.5 Distribución de cromo en la herrumbre.

La distribución del contenido de Cr en función de la distancia al sustrato de acero se estudió mediante un análisis de barrido lineal utilizando SEM-EDX en secciones transversales de óxido formado en ambos tipos de aceros después de la exposición de diez años. El Cr tendió a concentrarse en la parte más interna de la capa de herrumbre (como se muestra en la Fig. 16). En el sitio costero de Sherman, el Cr se concentra a una distancia de aproximadamente 20-35 μm del sustrato de acero. Se han reportado resultados similares sobre el acero resistente a la intemperie expuesto en Vietnam (Oh SJ, 1999), con un clima tropical comparable al de Panamá, pero también se han reportado para aceros resistentes a la intemperie expuestos a atmósferas rurales y marinas en España (Cook DC, 2000). Estos investigadores encontraron que el Cr se distribuyó en el óxido a una

distancia entre 40-60 μm del sustrato de acero. El enriquecimiento de Cr en la capa más interna de óxido promueve la incorporación de Cr en la estructura $\alpha\text{-FeOOH}$ para formar $\alpha\text{-(Fe}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{OOH}$, fase que se ha considerado beneficiosa para la protección de WS (Díaz I, 2012; DC, 2005; Alcántara J, 2017; Singh AK, 1985; Morcillo M, 2016) la fase está presente en forma de nanopartículas, evitando la penetración de iones de agua, oxígeno y cloruro en las capas inferiores de óxido y en la superficie del acero. No obstante, se ha demostrado que la presencia de 0,60-2,30% en peso de Cr es ligeramente perjudicial, especialmente en atmósferas industriales (Morcillo M, 2016; Singh DDN, 2008; Misawa T, 1974). También pueden producirse efectos nocivos en atmósferas marinas con tasas de deposición de cloruro superiores de 5 mg Cl⁻ / m²d (Morcillo M C. B., 2016; Singh DDN, 2008; Misawa T, 1974).

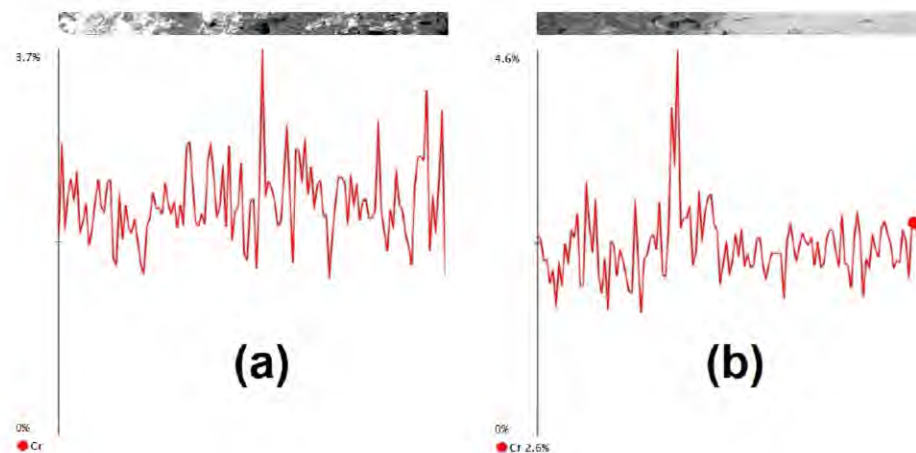


Figura 16. Patrón EDS de Cr en la herrumbre formada en WS en (a) Tocumen y (b) estación Costera de Sherman luego de 10 años de exposición.

4.2. Resultados de los ensayos de Corrosión por Estación

Tanto para el acero A-36 CS y el A-588 WS, se evalúa la cinética de corrosión por los datos de pérdida de espesor debido a la corrosión uniforme de los aceros. Los resultados se muestran en la Figura 17, en la que se incluye la información de trabajos previos (Jaén JA I. J., 2012; Jaén JA I. J., 2017; Jaén JA M. A., 2009), mediante un gráfico de pérdida de espesor (expresada como penetración en μm) de las muestras de acero con el tiempo de corrosión. La pérdida de espesor aumenta gradualmente con el aumento del tiempo de corrosión. En todos los casos se observó un comportamiento genérico de ley de potencias, a excepción del acero A-36 en el sitio de la estación Costera. Para esta última, una mejor descripción sería un comportamiento lineal.

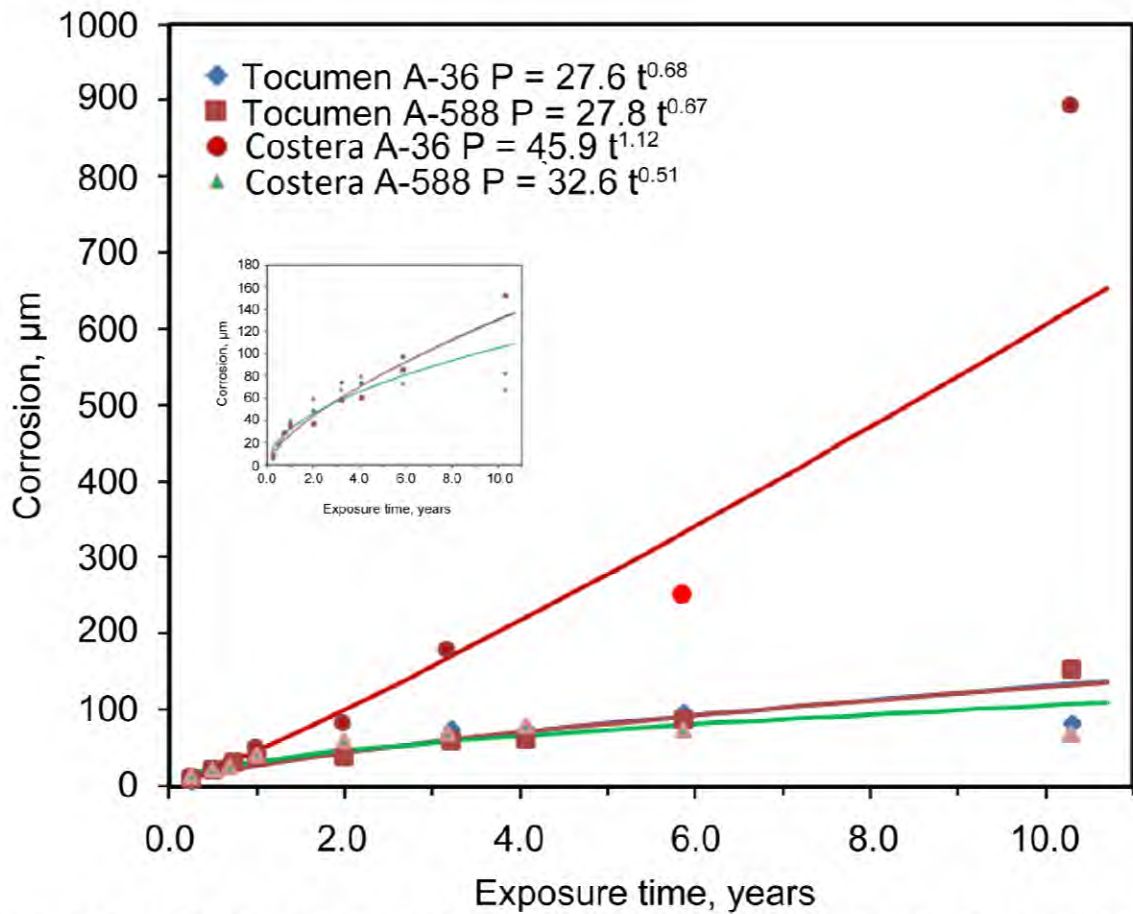


Figura 17. Pérdida de peso por corrosión de aceros en los sitios de prueba de Tocumen y Costera.

La relación entre los datos de pérdida de espesor y el tiempo de corrosión se puede ajustar utilizando la ecuación de Passano, una función de potencia $P = At^n$: donde P representa la cantidad corroída expresada como penetración (μm) o como pérdida de peso, t es el tiempo en años y A y n representan constantes empíricas. La similitud de los parámetros A y n en las ecuaciones para ambos aceros en el sitio de Tocumen sugiere que no hay diferencias en la corrosión de A-36 CS y A-

588 WS, y que el sitio urbano de Tocumen tiene niveles bajos de deposición de SO_2 y Cl^- .

En el sitio Sherman, a pesar de que cuenta con mayor salinidad atmosférica, el acero A-588 WS mostró una corrosión algo similar a ambos aceros en la estación de Tocumen. Se obtuvo un valor de n de 0,52 para A-588 WS en el sitio costero de Sherman, lo que debe interpretarse como una indicación de una mejor capa protectora que la del sitio de Tocumen, a pesar de los niveles de Cl^- ; con una platina no completamente consolidada.

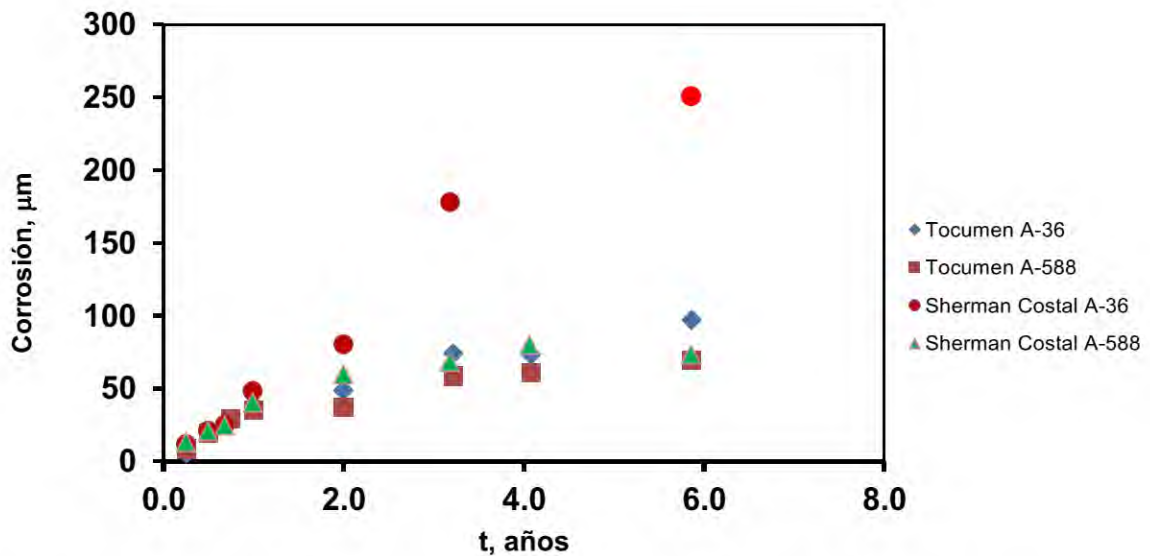


Figura 18. Gráfico Corrosión en función del tiempo para 10 años en la Estación Tocumen y Sherman

En general, se acepta que la presencia de SO₂ atmosférico favorece la formación de la pátina protectora, y en este estudio no hay presencia significativa de SO₂ atmosférico. En contraste, la corrosión de la A-36 CS en el sitio costero de Sherman fue bastante alta, con un valor de n de 1,12. El valor de n que exceden de 1 sugiere que se ha producido un proceso de corrosión acelerado. Ocasionalmente se ha informado de tal observación en ambientes de alta concentración de cloruro (Liu Y, 2020; Han W, 2015).

El acero A-36 CS expuesto en el sitio Sherman exhibió dos etapas distinguibles, una etapa a los 6 años y luego a los 4 años, mientras que las muestras de A-588 WS que estuvieron expuestas en este sitio de prueba presentaron un claro comportamiento de la ley de potencia durante los 10 años de exposición, lo que indica un cambio en la cinética de corrosión del acero al carbono después de 6 años.

4.3. Resultados por Espectroscopia Mössbauer

Los espectros Mössbauer a temperatura ambiente registrados para la mayoría de las muestras de los paneles corroídos en los dos sitios se ajustaron utilizando dos sextetos y un doblete paramagnético. La Figura 19 muestra los espectros Mössbauer de herrumbres de la cara que miraba hacia el cielo. Se observa un doblete a temperatura ambiente, lo que puede ser indicativo de lepidocrocita, akaganeita o goethita superparamagnética. La presencia de akaganeita se descartó a partir de las mediciones de difracción de rayos X y ATR-FTIR. El sexteto con distribución de campo magnético tiene parámetros Mössbauer que pueden asociarse a la goethita con una distribución a un tamaño de partícula menor que los 15 nm.

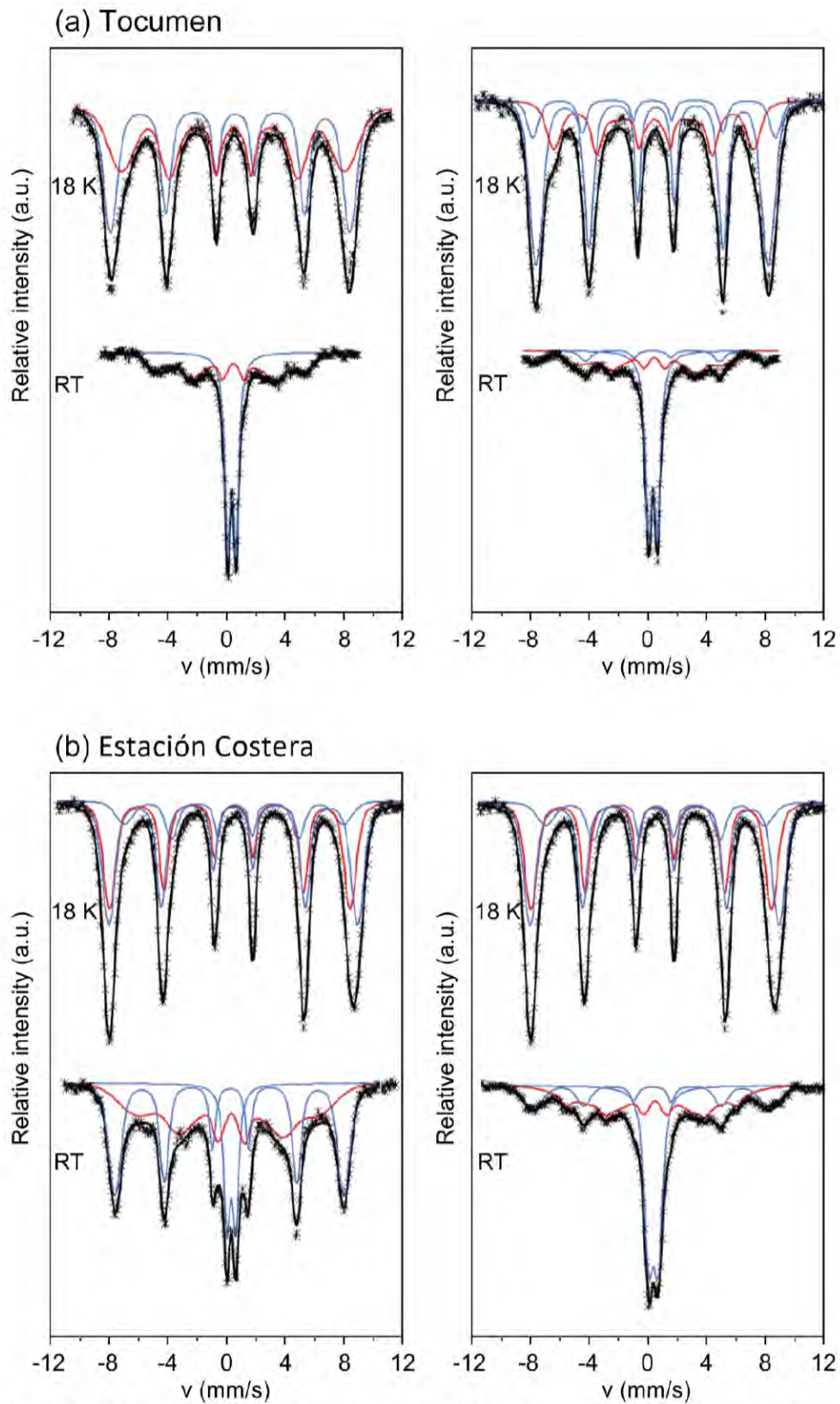


Figura 19. Espectros Mössbauer a temperatura ambiente y 18 K de capas externas de óxido se formados en la cara que mira al cielo en (a) Tocumen y (b) estación Costera. Izquierda: A-36 CS, derecha: A-588 WS

También se obtuvo maghemita de partículas grandes como producto de corrosión en todas las muestras expuestas en la estación Costera y en el espectro Mössbauer de A-588 WS en el sitio de Tocumen que exhibió un sexteto extra ancho.

Los espectros que se registraron a 18 K para los dos aceros se muestran en la Figura 19 (b). La herrumbre de los aceros expuestos en el sitio Tocumen se ajustó a dos componentes en todos los casos, pero en las herrumbres no adherentes de las caras que miran hacia el cielo del acero A-588 (T2SU), el espectro mostró tres sextetos. Las muestras del sitio Costero también exhibieron tres componentes. Por lo tanto, se utilizaron tres componentes magnéticos diferentes en el ajuste (Tabla 4).

Tabla 4. Parámetros medios de Mossbauer obtenidos al ajustar los espectros de los productos de corrosión de los aceros expuestos 10 años en los sitios de Tocumen y Sherman-Costera.

Temperatura K	Componente	$\langle \delta \rangle$ mm s ⁻¹	$\langle B \rangle$ T	$\langle \Delta \rangle / 2 \langle \epsilon \rangle$ mm s ⁻¹	Asignación
RT	QSD1	0.37 ± 0.01	-	0.60 ± 0.02	γ- FeOOH + SPM α- FeOOH
18	HFD1	0.32 ± 0.02	26.5 ± 0.9	-0.29 ± 0.01	α- FeOOH (m)
	HFD2	0.30 ± 0.01	48.9 ± 1.0	-0.10 ± 0.01	γ- Fe ₂ O ₃
	HFD1	0.46 ± 0.03	43.5 ± 0.4 ^a	-0.04 ± 0.01	γ- FeOOH
	HFD2	0.43 ± 0.01	49.2 ± 0.5	-0.22 ± 0.02	α- FeOOH
	HFD3	0.42 ± 0.01	50.8 ± 0.7	0.03 ± 0.02	γ- Fe ₂ O ₃

Estos componentes magnéticos mostraron parámetros Mössbauer que son característicos de lepidocrocita, goethita y maghemita. Las diferencias observadas en la contribución espectral de la maghemita entre los datos de temperatura ambiente y baja temperatura se pueden explicar en términos de diferencias en las fracciones libres de retroceso (factor Debye-Waller) a las dos temperaturas establecidas. La lepidocrocita (γ -FeOOH) y la goethita superparamagnética (α -FeOOH <15 nm) producen un doblete a temperatura ambiente, pero un sexteto magnético a baja temperatura (α -FeOOH > 15 nm).

Dado que las diferencias en las fracciones libres de retroceso de las tres contribuciones a 18 K son mínimas, se puede utilizar la temperatura baja para obtener una estimación más fiable de la composición de la fase. Tal como se muestra en la Figura 20, La composición de la herrumbre varía según el tipo de ambiente y el tipo de acero. En Tocumen se observó la presencia de lepidocrocita y goethita como los principales productos en todas las herrumbres; aunque es posible distinguir la maghemita en la herrumbre no adherente de la cara al cielo del acero A-588 WS.

Las cantidades de lepidocrocita y goethita fueron mayores en la estación de Tocumen de baja salinidad en comparación con la estación Costera. Además, en la atmósfera marina de Sherman, con concentraciones más altas de cloruros, también se forma la maghemita como un producto de corrosión a expensas de una disminución significativa en el contenido de lepidocrocita.

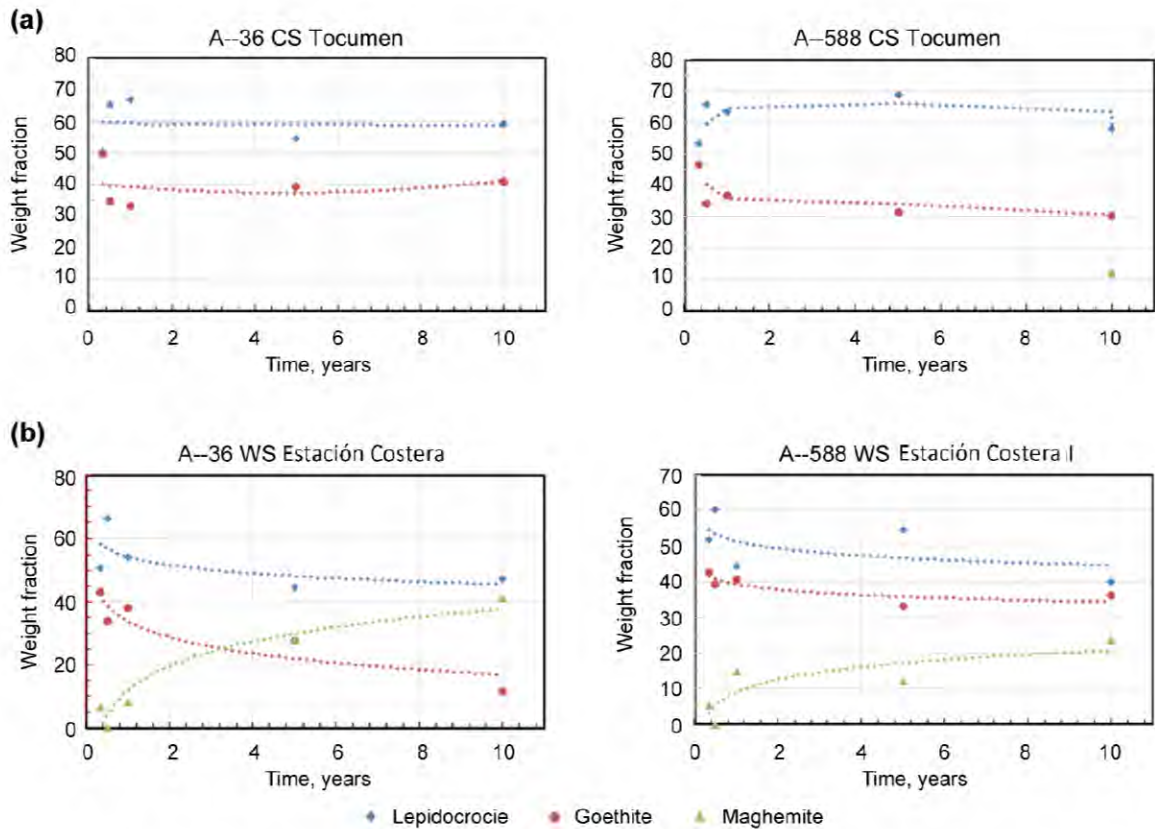


Figura 20. Evolución de la abundancia relativa para cada fase de hierro en ambos tipos de aceros obtenidos del análisis de Mössbauer de las capas externas de óxido formadas en los sitios (a) Tocumen y (b) Costera durante los 10 años.

4.4. Resultados por Difracción de Rayos X

La Figura 21 muestra patrones típicos de XRD de las muestras de óxido formadas después de 10 años de exposición atmosférica. Se pudo comprobar la presencia de lepidocrocita (γ -FeOOH) y goethita (α -FeOOH), como las principales fases cristalinas en el sitio de muestreo en Tocumen, en ambas muestras de acero.

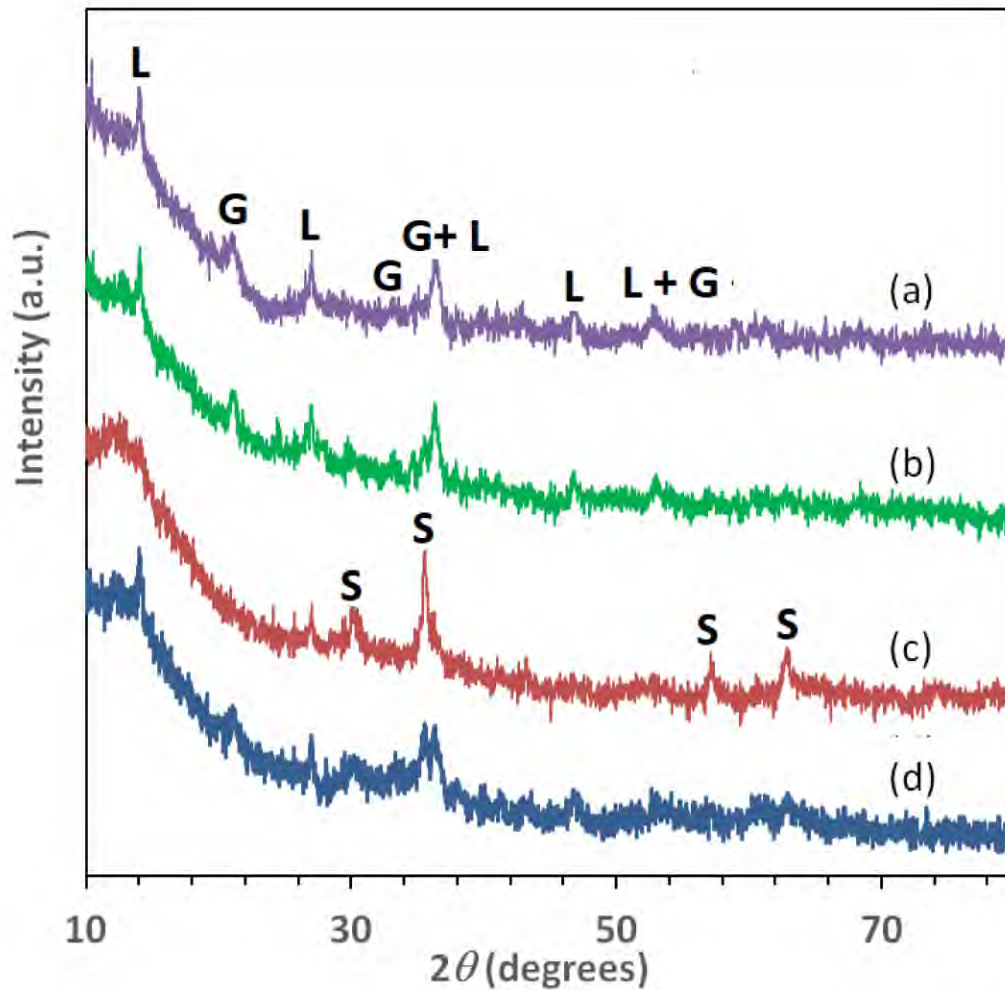


Figura 21. Difractogramas DRX de las herrumbres formadas en las caras hacia el cielo de la parte exterior de (a) A-36 CS, (b) A-588 WS en el sitio de Tucumén y (c) A-36 CS y (d) A-588 WS en sitio Costero. (G, goethita; L, lepidocrocita; S, espinela).

En la muestra de acero A-588 WS del sitio de Tucumén se observaron pocas concentraciones de maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) además de goethita y lepidocrocita. Por otra parte, en la estación del sitio Sherman, la cual presenta mayor salinidad en el aire, la naturaleza de los productos de corrosión cristalinos tiende a ser más

variada. El difractograma de la herrumbre tomado de las muestras de acero al carbono A-36 CS, no muestra picos claros de lepidocrocita.

También se puede identificar la presencia en bajas cantidades de goethita y una cantidad considerable de fase de espinela en ambos tipos de aceros, pero particularmente en el A-36 CS. La fase de espinela puede ser magnetita (Fe_3O_4) o maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Tales fases son difíciles de distinguir por XRD debido a su estructura cristalina similar con parámetros de red prácticamente idénticos.

Comparando las muestras de A-36 CS y A-588 WS, el contenido de lepidocrocita es menor en el óxido de A-36 CS. Basado en un análisis de refinamiento de Rietveld (software GSAS), se ve claramente que la proporción de la fase de lepidocrocita tiende a ser mayor en las caras que miran hacia el cielo en el sitio de Tocumen, pero no hay diferencias significativas entre las caras hacia arriba o hacia el suelo en las muestras de estación Costera en absoluto. Se observó en la estación Costera que el contenido de espinela aumenta a expensas de una disminución significativa en el contenido de lepidocrocita y algo de goethita también. También se puede considerar la presencia significativa de material amorfo.

4.5. Resultados por Espectroscopia infrarrojo FTIR con Reflexión Total Atenuada (ATR-FTIR)

En las capas de óxido en ambos sitios no se observaron diferencias significativas entre los espectros ATR-FTIR de los productos de corrosión hacia el cielo y hacia el suelo, y tampoco entre las capas de óxido externa y compacta (Figura 22). Se observa claramente la presencia de lepidocrocita (2020 y 745 cm^{-1}) y goethita (885 y 795 cm^{-1}), especialmente en las muestras de Tocumen. La diferencia en las intensidades de banda entre 890 cm^{-1} y 2020 cm^{-1} en la capa de óxido de Sherman se atribuyó a la formación de goethita sobre lepidocrocita. También se observó que el espectro ATR-FTIR de productos de corrosión de CS expuestos en el sitio costero de Sherman contenía picos fuertes a 540 cm^{-1} , 530 cm^{-1} y 522 cm^{-1} . Los picos observados coincidieron con la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) con un grado parcial de ordenamiento.

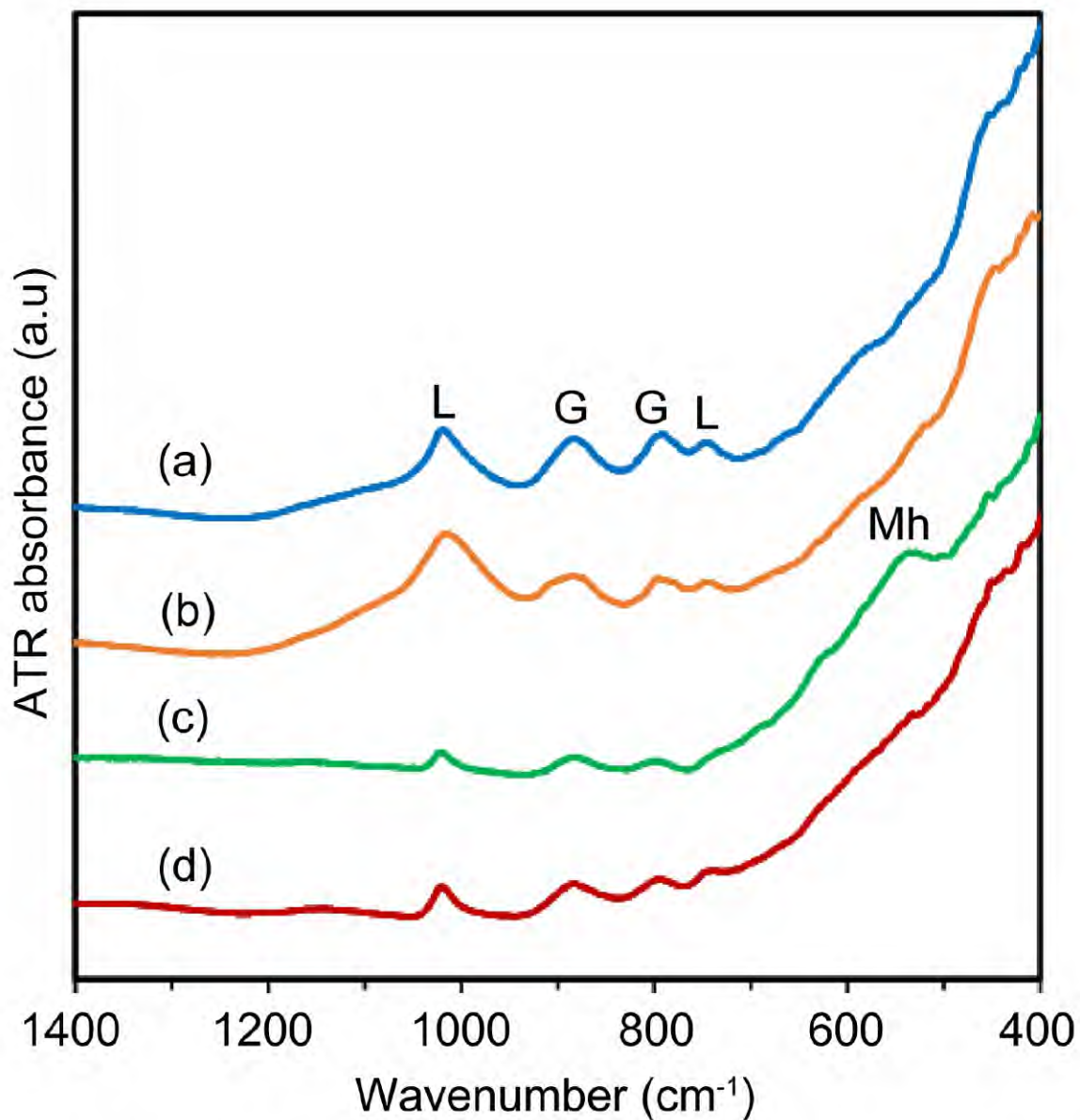


Figura 22. Espectros ATR-FTIR de 10 años de productos de corrosión de la cara que mira al cielo formados en el sitio de Tocumen: (a) CS y (b) WS, y en el sitio estación Costera: (c) CS y (d) WS (L, lepidocrocita; G, goethita; Mh, maghemita).

Capítulo V

Análisis y Discusión

5. Análisis y Discusión

En base a los resultados del análisis de las muestras de acero al carbono y el acero patinable obtenidas del sitio de estudio en Tocumen, el cual presenta menor salinidad, se puede observar que estas muestras presentan una pérdida de masa relativamente similar durante los 10 años de exposición. Por otra parte, las muestras de acero al carbono obtenidas de Sherman, que tiene una deposición más alta de cloruro, presentaron pérdidas de masa más pronunciadas desde los 5 años de exposición, lo cual indica que la muestra de acero patinable tuvo mejor desempeño durante el periodo de exposición en el sitio estación Costera.

La corrosión de los CS expuestos en la atmósfera marina tropical del sitio Sherman-Coastal probablemente esté dominada por la morfología de la herrumbre. Los huecos y microgrietas en la capa de óxido pueden actuar como un recipiente y un adsorbente: confinando el agua, lo que a su vez facilita el transporte de oxígeno a la superficie del metal y promueve la adsorción y disolución de iones de cloruro. Como era de esperar, el WS muestra una mayor resistencia a la corrosión en atmósferas marinas debido a su composición química (Marco JF, 2000) (Alcántara J, 2017). Los resultados presentados en la Figura 20, basados en un análisis Mössbauer de la capa más externa, indican claramente que la lepidocrocita y la goethita son los componentes principales en el producto de corrosión de ambos aceros expuestos en el sitio de prueba de Tocumen. La lepidocrocita se suele formar en las primeras etapas de la corrosión atmosférica,

pero a medida que aumenta el tiempo de exposición se transforma en goethita (Singh DDN, 2008). Según Misawa et al. (Misawa T, 1974), la transformación tiene lugar mediante la formación de un oxihidróxido férrico amorfo, que posteriormente se transforma en goethita mediante un proceso en estado sólido.

Es menester mencionar que en la estación Costera se obtuvo goethita más gruesa. Los productos de corrosión alcanzaron un estado estable alrededor de tres años en el sitio de Tocumen. Sin embargo, en el sitio de Tocumen, se observó una cantidad menor inesperada de maghemita para los especímenes en la herrumbre exterior del acero A-588 WS en la cara que mira hacia el cielo. Esta fase siempre se encontró en aceros expuestos a la salinidad moderada de la atmósfera (tasa de deposición de cloruro más alta) del sitio de prueba de la estación Costera. Esta observación concuerda con las encontradas en otros lugares en el caso de muestras expuestas a una alta deposición de cloruro (Palsson NS, 2019). En el sitio de prueba de Sherman, la transformación de lepidocrocita en maghemita se lleva a cabo a expensas de la transformación a goethita.

Con frecuencia se observa que en ambientes con una alta deposición de cloruros los contenidos de magnetita son más altos que los exhibidos en la herrumbre en atmósferas libres de cloruros (J.E., 1966). Alcántara et al. (Alcántara J, 2017) observaron un aumento en el contenido de magnetita / maghemita a medida que aumenta la salinidad atmosférica, disminuyendo simultáneamente el contenido de lepidocrocita. En realidad, la maghemita y la goethita son los componentes principales de los productos de corrosión formados en CS después de una

exposición a la atmósfera en ambientes marinos (Singh AK, 1985) y marino-antárticos (Marco JF, 2000). Es interesante notar que en el caso del acero A-588 WS en la estación Costera la cantidad de fases de maghemita es la mitad de las del acero A-36 CS. Al mismo tiempo, en esa estación, la tasa de corrosión del acero A-36 CS, después de 10 años de exposición, casi duplica la del acero A-588 WS. Esto podría explicarse considerando la diferencia en el volumen molar de las diferentes fases de la herrumbre.

La fase de espinela de maghemita se forma como el principal producto de corrosión en el acero A-36 CS después de algún tiempo de exposición a la atmósfera marina. Se induce una gran expansión de volumen y se introduce estrés cuando la lepidocrocita se transforma en espinela (Alcántara J, 2017; Morcillo M C. B., 2017). Al superar una determinada proporción umbral de la fase maghemita, se favorece la formación de huecos y fisuras. Por lo tanto, la presencia de grandes cantidades de maghemita reduce drásticamente la capacidad de protección del óxido (principalmente de la fase goethita), lo que explica la mayor tasa de corrosión en el sitio Costero para los cupones de acero A -36 CS. El aumento en la cantidad de maghemita es consistente con un aumento de la porosidad del recubrimiento y TOW en la superficie del acero. El porcentaje de goethita para ambos tipos de aceros en el sitio Costero es similar, la composición de la herrumbre se diferencia por la cantidad de maghemita. Por el contrario, en la estación de Tocumen, la capa de herrumbre de ambos aceros está compuesta básicamente por lepidocrocita y goethita. La fracción de espinela en el óxido A-588 WS no es suficiente para

acelerar significativamente el proceso de corrosión y la herrumbre está más consolidado. No se detectaron otras fases, como magnetita y akaganeita, independientemente del tipo de acero y la salinidad en el aire. Estas fases se forman en muestras expuestas en atmósferas marinas con altos niveles de cloruro y altos niveles de humedad (Jaén JA I. J., 2012; Lan TTN, 2006; Yamashita M, 1994; Kamimura T, 2006).

Se requiere una cantidad mínima de Cl^- , 0,25–0,50 mmol/mol, para estabilizar la estructura cristalina de la akaganeita (Cornell RM, 2003). Santana y col. (Santana Rodríguez JJ, 2002) asumió que se requieren concentraciones de cloruros superiores a 14-16 mg m^{-2} / día, pero Wang et al. (Wang ZF, 2013) no encontraron akaganeita en el producto de corrosión recolectado de varios aceros con hasta 10 años de exposición en el campo cuando la tasa de deposición de cloruro estaba en el rango de 0,6 a 25 mg m^{-2} / día. La akaganeita es un producto de corrosión menor que generalmente se forma en CS que está permanentemente sumergido en agua de mar. Esto ocurre debido a la falta de ciclos húmedo/seco (Refait 1 P, 2020). Se propone que la salinidad moderada del sitio estación Costeral no es lo suficientemente alta para obtener akaganeita como producto de corrosión.

El producto de corrosión obtenido en los aceros, después de 10 años de exposición a la atmósfera en condiciones tropicales suaves a moderadas, no es protector. Este hallazgo, basado en la ecuación bilogarítmico de Passano, implica una aceleración del proceso de difusión para A-36 CS y A-588 WS cuando se exponen en el sitio Tucumen y para A-588 WSat en el sitio estación Costera.

Capítulo VI

Conclusión

6. Conclusiones

Los productos de corrosión en ambos tipos de acero estudiados estaban compuestos principalmente por lepidocrocita y goethita en el sitio urbano, mientras que los productos de corrosión de los aceros expuestos a una atmósfera marina moderada consistieron en lepidocrocita, goethita y maghemita. La goethita, en la región interfásica herrumbre-sustrato de acero, tiene una estructura nanoparticulada tipo $\alpha\text{-(Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{)OOH}$, fase beneficiosa para la protección en aceros patinables.

En las primeras etapas de la corrosión atmosférica predomina la lepidocrocita. A medida que aumenta el tiempo de exposición y la capa de herrumbre se vuelve más gruesa, la lepidocrocita activa se transforma parcialmente en goethita en el sitio de prueba de Tocumen y en goethita y maghemita en el sitio de prueba de la estación Costera. La deposición de Cl^- es un factor importante que afecta el proceso de corrosión, ya que la concentración de Cl^- determina la estructura de la capa de óxido formada en el acero y la composición de los productos de corrosión.

Ambos aceros ofrecen una resistencia a la corrosión bastante similar cuando se exponen en el sitio de Tocumen, mientras que el acero WS es una opción superior cuando se expone en el sitio Costero, debido a la capacidad protectora superior en atmósferas más ricas en cloruro.

Este comportamiento muestra la importante ventaja del WS sobre el CS en la resistencia a la corrosión en ambientes de salinidad moderada y muestra la importancia de determinar la fracción de cada producto de corrosión.

6.1. Recomendaciones

Es de interés conocer la conducta corrosiva del acero patinable, WS, previamente sometidos a procesos de formación de la patina protectora. Esto es de particular utilidad en sitios de moderada a alta concentración de cloruros. Estos resultados se deben cotejar con lo observado en aceros patinables de nueva generación.

Referencias Bibliográficas

Referencias Bibliográficas

- Aguilar, G., Salazar, L., & Pérez J. . (2016). Una nueva Regionalización Climática de Panamá como aporte a la Seguridad Hídrica . *Cathalac*, 17.
- Ahmad Royani, L. N. (2018). Corrosion Rate of Various Carbon Steels in Raw Water for Water Cooling System at Ammonia Plant. *International Journal of Engineering Trends and Technology*, 51-58.
- Alcántara González, J. (2018). Corrosión Atmosférica Marina de Aceros al Carbono . *Universidad Complutense de Madrid* .
- Alcántara J, D. L. (2017). Marine atmospheric corrosion of carbon steel: a review. *Materials*, 406.
- Antunes, R. A., Ichikawa, R.U., Martinez, L. G. , & Costa I. . (2014). Chatacterization of Corrosion Products on Carbon Steel Exposed to Natural Weathering and to Accelerated Corrosion Test. *International Journal of Corrosion* .
- Baeckmann, Schwenck, & Prinz. (1997). *Handbook of Cathodic Corrosion Protection*.
- Balestrino, G., & Tebano, A. (s.f.). Superconductor Science Technology.
- Baxter R, B. J. (2021). *Protección Catódica Costa Fuera ¿QUÉ ES Y CÓMO FUNCIONA?* Deepwater Corrosion Services Inc.
- Bragg, W. (1991). The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal.
- Chico, B., de la Fuente, D., Simancas, J., & Morcillo, M. (s.f.). CORROSIÓN ATMOSFÉRICA DE METALES. EFECTO DE PARÁMETROS METEOROLÓGICOS Y DE CONTAMINACIÓN. *CENIM/CSIC*, 1-16.
- Cook DC, V. O. (2000). The Luling bridge: an inside story, in Proceedings Corrosion. *NACE*, 1-11.
- Cornell RM, S. U. (2003). The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses. *2nd ed Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH*.
- DC, C. (2005). Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments. *Corros Sci*, 2550-2570.
- Díaz I, C. H. (2012). Some clarifications regarding literature on atmospheric corrosion of weathering steels. *Int J Corros.*, 9-10.

- Díaz, I. (2012). Corrosion Atmosferica de Aceros Patinables de Nueva Generación. *Universidad Complutense de Madrid*.
- ETESA. (1999). MAPA HIDROGEOLOGICO DE PANAMÁ. . *Empresa de Transmisión Eléctrica S.A.*, 1–59.
- Fernández Paniagua, E. J. (2007). Planeamiento y montaje de un sistema para la evaluación de las velocidades de corrosión en láminas y tubos de acero galvanizado, colocadas en distintas zonas del país. *Instituto Tecnológico de Costa Rica*.
- Garibaldi, G. (2003). ESTUDIO DEL EFECTO ESTACIONAL SOBRE LA CORROSIÓN ATMOSFÉRICA INICIAL DE ACEROS DE BAJO CARBONO EN LA CIUDAD DE PANAMÁ. *Universidad de Panamá*.
- González Moreno, J. (2016). Tipos de Corrosión en Materiales .
- González, R. (2010). Corrosión Atmosférica de Aceros Patinables en Panamá. *Universidad de Panamá*.
- Graedel, T. E. (1981). Proceedings of the International Conference on Atmospheric Corrosion. *The Electrochemical Society*. Princeton : W. H. Ailor.
- Hage, F., Nicholls, R., Yates, J., McCulloch, D., Lovejoy, T., & N, D. (2018). Nanoscale momentum-resolved vibrational spectroscopy. *Science Advances*.
- Han W, P. C. (2015). Initial atmospheric corrosion of carbon steel in industrial environment. *J Mater Eng Perform.*, 864-874.
- Homonnay, Z., Kuzmann, E., & Németh, Z. (2004). Caracterización de sistemas de óxidos que contienen metales de transición por espectroscopia de Mössbauer. *Ceramics Silikaty* .
- Jaén JA, I. J. (2012). Analysis of short-term steel corrosion products formed in tropical marine environments of Panama. *Int J Corros.*, 11.
- Jaén JA, I. J. (2017). Corrosion study of steels exposed over five years to the humid tropical atmosphere of Panama. *Hyperfine Interact*, 238.
- Jaén JA, M. A. (2009). Characterization of initial atmospheric corrosion of conventional weathering steels and a mild steel in a tropical atmosphere. *Hyperfine Interact.*, 52-59.
- Jaén, J., & Araque, L. . (2006). Caracterización de los productos de corrosión de aceros al carbono en el clima tropical marino de Sherman (provincia de Colón, Panamá). *Tecnociencia* , 49-63.

- Jaén, J., Adames Cianca, O., Iglesias Cuevas, J. & Hernández C. . (2011). Caracterización de la Pátina Protectora del Acero Patinable ASTM A709 HPS 70W del Puente Centenario . *Tecnociencia* , 81-99.
- Jaén, J.A., Iglesias, J., Hernández C. & Muñoz, A. . (2015). Un compendio de Estudios de la Corrosión Atmosférica del Acero en Panamá. *Tecnociencia*, 91-107.
- JE., H. (1966). Phasenumwandlungen im rost. *Werkstoffe und Korrosion*, 943-951.
- Kamimura T, H. S. (2006). Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments. *Corros Sci.*, 2799-2812.
- Lan TTN, T. N. (2006). Atmospheric corrosion of carbon steel under field exposure in the southern part of Vietnam. *Corros Sci.*, 179-192.
- Liu Y, Z. H. (2020). Corrosion behavior of Low-carbon steel and weathering steel in a coastal zone of the Spratly islands: a tropical marine atmosphere. *Int J Electrochem Sci*, 6464-6477.
- Lutterotti, L., Bortolotti, M., Ischia, G., & Lonardelli. (2007). Rietveld texture analysis from diffraction images.
- Lutviasari, N., & Siska, P. (2018). Comportamiento frente a la corrosión atmosférica de diferentes aceros en exposición temprana en la región costera de Java Occidental, Indonesia. *AIP Conference Proceedings* 1964.
- Marco JF, G. M. (2000). Characterization of the corrosion products formed on carbon steel after exposure to the open atmosphere in the Antarctic and Easter island. . *Corros Sci.*, 1687-1702.
- Misawa T, A. K. (1974). The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel. *Corros Sci*, 279-289.
- Morcillo M, C. B. (2016). SEM/micro-Raman characterization of the morphologies of marine atmospheric corrosion products formed on mild steel. *J Electrochem Soc.*, 426-439.
- Morcillo M, C. B. (2017). On the mechanism of rust exfoliation in marine environments. *J Electrochem Soc*, 8-16.
- Morcillo, M., De La Fuente, D., Díaz, I., & Cano, H. . (2011). Atmospheric Corrosion of Mild Steel. *Revista de Metalurgia (Madrid)*, 47(5), 426–444. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1125>.

- Murad E, J. J. (1987). Iron oxides and oxyhydroxides. In: Long GJ, editor. Mössbauer spectroscopy applied to inorganic chemistry. *Plenum Press*, 507-582.
- Navarrete, E. (2007). Corrosión y degradación de los metales. *Bibdigital.Epn.Edu.Ec*, 294. <http://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/2771/1/CD-0553.pdf>.
- Oh SJ, C. D. (1998). Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. *Hyperfine Interact.*, 59-66.
- Oh SJ, C. D. (1999). Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments. *Corros Sci.*, 1687-1702.
- Palsson NS, W. K. (2019). Outdoor atmospheric corrosion of carbon steel and weathering steel exposed to the tropical-coastal climate of Thailand. *Mater Corros.*, 1-16.
- Peckner, Donald, & Bernstein. (1977). *Handbook of Stainless Steels*. McGraw Hill.
- Porter, F. (1991). *Zinc Handbook*.
- Refait 1 P, G. A. (2020). Corrosion of carbon steel in marine environments: role of the corrosion product layer. *Corros Mater Degrad*, 198-218.
- Roberge, P. R. (1999). *Handbook of Corrosion Engineering*.
- Rozenfeld, I. (1969). Corrosion and Protection of Metals. *Metallurgiya*.
- Salazar-Jiménez, J. A. (2015). Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales (Nota Técnica). *Revista Tecnología En Marcha*, 28(3), 127. <https://doi.org/10.18845/tm.v28i3.2417>.
- Santana Rodríguez JJ, S. H. (2002). 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). *Corros Sci.*, 2425-2438.
- Schrader, B. (1995). *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*.
- Schweitzer, P. A., Taylor, & Francis. (2010). *Fundamentals of corrosion – Mechanisms, Causes and Preventative Methods*.
- Singh AK, E. T. (1985). Mössbauer and X-ray diffraction phase analysis of rusts from atmospheric test sites with different environments in Sweden. *Corros Sci.*, 931-945.
- Singh DDN, Y. S. (2008). Role of climatic conditions on corrosion characteristics of structural steels. *Corros Sci.*, 93-110.

- Sorescu, M. (2003). Introducción a la Espectroscopia Mössbauer para Estudiantes de Licenciatura . *Journal of Materials Education*, 4-6.
- Vernon, W. H. (1923). *Report to the Atmospheric Corrosion Research Committee* . London: British Non-Ferrous Metals Research Association.
- Wang ZF, L. J. (2013). Study of the corrosion behavior of weathering steels in atmospheric environments. *Corros Sci.*, 1-10.
- Yamashita M, M. H. (1994). Stabilizing process of rust layer formed on weathering steels by atmospheric corrosion for a long period. *Zairyo-to-Kankyo.*, 26-32.