

Evaluación de la influencia del cobre y el níquel en la cinética de corrosión de los aceros autoprotectores por espectroscopía de impedancia *in situ* y *ex situ*

Assesment of the influence of copper and nickel on the corrosion kinetics of weathering steels by *in situ* and *ex situ* impedance spectroscopy

Johanna Castaño¹, Iván Restrepo¹, Jorge Calderón¹, Álvaro Morales², Alejandro Echavarría*

¹Universidad de Antioquia, Grupo de Corrosión y Protección, Ingeniería de Materiales, Sede de Investigación Universitaria, Torre 2, Medellín, Colombia.

²Universidad de Antioquia, Grupo de Física del Estado Sólido, Instituto de Física, Sede de Investigación Universitaria, Torre 1, Medellín, Colombia.

(Recibido el 11 de diciembre de 2008. Aceptado el 24 de agosto de 2009)

Resumen

En una cámara *Cebelcor*, se realizaron ensayos cíclicos de inmersión y emersión de dos aceros comerciales (ASTM A36 y ASTM A242) y tres experimentales (0,50% Ni, 0,50% Cu y 0,25% Cu+0,25%Ni, fundidos en horno de plasma) en solución aireada Na_2SO_4 10^{-3}M . Se emplearon cuatro réplicas de cada acero evaluado. En ellas se realizaron medidas de espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS in-situ*), en el rango de bajas frecuencias (200 Hz-0,01Hz) para 1, 15, 30, 45, 60, y 90 días. Al final de la exposición, las probetas se caracterizaron por fuera de la cámara *Cebelcor* (*EIS ex situ*) utilizando un rango más amplio de frecuencias (900 kHz-0,01 Hz). La simulación de estos últimos datos mediante un circuito equivalente con impedancia de difusión de Warburg, permitió dilucidar la presencia de dos capas de herrumbre de diferentes constantes dieléctricas, una interna y otra más externa, esta última asociada a un aumento del área superficial efectiva y a la hidratación en contacto con el electrolito. Los resultados indicaron que, tanto para las medidas *in situ* y *ex situ* en las probetas con 90 días de exposición, existe una diferencia significativa entre el acero al carbono (ASTM A36) y los otros materiales evaluados, evidenciando una mayor

* Autor de correspondencia: teléfono: + 57 +4 + 219 5540/6617, fax: + 57 + 4 + 263 82 82, correo electrónico: aechave@udea.edu.co (A. Echavarría).

resistencia óhmica de la herrumbre de éstos últimos. La herrumbre del acero ASTM A36, está compuesta por una mezcla de α/γ FeOOH más magnetita (10%), a diferencia de los otros aceros evaluados, que mostraron sólo α/γ FeOOH. Los aceros experimentales mostraron características similares al acero autoprotector ASTM A242. Se concluyó un efecto similar entre el cobre y el níquel en la cinética a la corrosión atmosférica de los aceros. Por último se realiza una interpretación de los parámetros encontrados con la simulación utilizada, proponiendo un modelo fenomenológico que explica los resultados encontrados.

----- **Palabras clave:** Cebelcor, circuito equivalente de Warburg, herrumbre, autoprotectores

Abstract

A Cebelcor chamber was used to make immersion-emersion cyclical tests of two commercial steels (ASTM A36 and ASTM A242) and three experimental plasma arc melted steels (0.50% Ni, 0.50% Cu and 0.25% Cu+0.25%Ni). Four samples of each steel material were evaluated. Aerated 10^{-3} M Na_2SO_4 solution was employed as corrosive solution. The behaviour of each test was evaluated by means of electrochemical impedance spectroscopy technique (EIS) *in situ* (inside the Cebelcor chamber) for 1, 15, 30, 45, 60, and 90 days by using a frequency range between 200 Hz-0.01 Hz frequency range. At the end of the exposition the rusts were evaluated outside the Cebelcor by means of the (*ex situ*) EIS, but using a wide frequency range (900 kHz-0.005Hz). The simulation of these last data by means of an equivalent circuit with Warburg diffusion impedance, showed the existence of two layers of rust, electrically different between them. The results of *in situ* and *ex situ* EIS data for 90 days exposition times indicated that exists a statistically significant difference between the ASTM A36 and the other materials, demonstrating a larger ohmic resistance of the rust of the last ones. The ASTM A36 steel showed that the rust is composed of α/γ FeOOH plus magnetite (10%). The ASTM A242 and the experimental steels with nickel, copper and combinations of both showed that the rusts are composed of α/γ FeOOH with no evidence of magnetite. A similar effect between copper and nickel in the atmospheric corrosion kinetics was found. All the parameters found in the simulation are interpreted in terms of a phenomenological model proposed for explaining the results.

----- **Keywords:** Cebelcor, equivalent circuit of Warburg, rust, weathering steel

Introducción

El acero al carbono desnudo se corroe con relativa rapidez en atmósferas urbanas, industriales o marinas, y con baja velocidad en ambientes rurales no contaminados. En presencia de humedad pue-

den formarse oxihidróxidos por vía electroquímica [1]. Los aceros autoprotectores, aleados con bajos contenidos de Cu, Cr, P y Ni, desarrollan herrumbres adherentes y estables, con altos contenidos de goethita que le confieren protección ante la agresividad del ambiente, a excepción

de los ambientes ricos en cloruros, típicos de las zonas costeras [2]. La corrosión atmosférica de los aceros autoprotectores disminuye considerablemente a medida que aumenta el tiempo de exposición, a la vez que sus herrumbres se vuelven progresivamente más resistentes [2-4]. Se acepta normalmente que la pátina protectora formada en la superficie del acero autoprotector es de naturaleza “dupléx”, constituida por una capa interna adherente y estable de óxidos y oxihidróxidos amorfos de hierro y una capa externa más porosa de especies más cristalinas [5-7]. Ocampo [2], estudió sistemáticamente el comportamiento de los aceros autoprotectores con adiciones unitarias de Cu y Ni (0, 0,5% y 1%), encontrando un efecto benéfico del Cu y del Ni. El objetivo de la presente investigación es monitorear el proceso de formación de la herrumbre por las técnicas de impedancia *in situ* y *ex situ*, dilucidar el efecto que ejercen el cobre y el níquel en la cinética de la formación y consolidación de la herrumbres y proponer un modelo fenomenológico que permita la interpretación de los parámetros de impedancia.

Procedimiento experimental

Los ensayos acelerados de corrosión se realizaron en cámara CEBELCOR [2]. En este ensayo, las probetas metálicas se someten a ciclos de inmersión en solución corrosiva por un tiempo de 40 minutos, alternados por un ciclo de secado de 10 minutos, mediante lámpara de 150 W. Se simuló un ambiente industrial utilizando solución aireada Na_2SO_4 10^{-3} M. Los ensayos se realizaron por cuadruplicado. La temperatura de la cámara se controló a 38 ± 1 °C. La solución era renovada cada tres días. El pH aumentaba ligeramente de 7,5 a 8,0 al cabo de los tres días de prueba por el ingreso de CO_2 atmosférico en el proceso de insuflación de aire

Se usaron los siguientes materiales: Un acero autoprotector comercial ASTM A242, (ACASA S.A., Manizales, Caldas, Colombia), un acero al carbono ASTM A36 y los restantes 0,5% Ni (AI), 0,5% Cu (AO) y 0,25% Ni+0.25%Cu (AX), fueron fundidos en horno de plasma con atmósfera de argón. Las composiciones químicas de todos los aceros se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 Composición química de los aceros y aleaciones en % peso

Acero	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Al	Cu	Pb	Sn	Ti	V
A242	0,15	0,19	0,91	0,03	0,02	0,10	0,20	0,06	0,01	0,38	0,014	0,28	0,002	0,002
A36	0,13	0,25	0,64	0,02	0,02	0,01	0,13	0,02	-	0,03	0,012	0,001	-	-
0,5 %Ni	0,09	0,11	0,16	0,02	0,02	0,44	-	-	-	0,05	-	-	0,001	0,001
0,5%Cu	0,09	0,10	0,22	0,02	0,02	0,01	-	-	-	0,53	-	-	-	-
0,25%Cu-Ni	0,10	0,10	0,18	0,02	0,02	0,25	0,01	-	0,01	0,30	-	-	-	-

Las probetas de ensayo fueron barras cilíndricas de 3 mm de diámetro, las cuales fueron montadas en resina termocurada del tipo fenol-formaldehído. El contacto eléctrico se adecuó mediante alambre de cobre roscado. La superficie fue pulida hasta papel abrasivo 600. Además, cada tipo de acero fue caracterizado por medio de análisis metalográfico. Todos los aceros mostraron ferrita (85%-90%) y perlita (10%-15%).

La Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) es una técnica de caracterización superficial bien establecida [8-10]. Las medidas EIS *in-situ* de las probetas montadas en bakelita, se realizaron en el mismo montaje de la cámara Cebelcor, tomando 10 mV como amplitud de la onda sinusoidal en voltaje, utilizando un ACM Instruments AUTO AC, en el rango 200 Hz a 0,01 Hz (las frecuencias altas, por encima de 1000 Hz, ge-

neran efectos inductivos en los cables y contactos eléctricos, dificultando la medición). La disposición de las probetas se observa en la figura 1. Se utilizó una malla de acero inoxidable de 80 cm² por celda como contraelectrodo y alambre de platino de 0,3 mm de diámetro, como electrodo de referencia. Al cabo de los 90 días de exposición las probetas fueron retiradas y evaluadas en condiciones *ex situ* (fuera de la cámara Cebelcor), utilizando un intervalo más amplio de frecuencias, de 900 kHz a 0,01 Hz, mediante un equipo AUTOLAB. Se usó la misma solución de sulfato de sodio 10⁻³ M Na₂SO₄, extraída de la cámara CEBELCORR, como electrolito de prueba. Posteriormente, las herrumbres fueron extraídas del soporte de bakelita mediante escalpelo de acero y analizadas por espectroscopía Mössbauer.

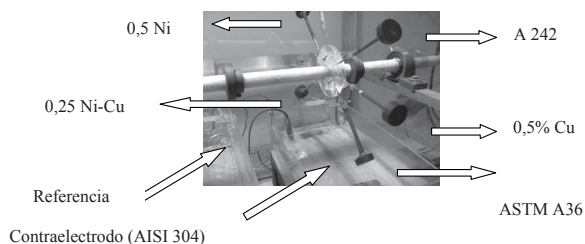


Figura 1 Montaje de la celda electroquímica para la medición EIS *in situ* (una de cuatro)

Resultados y discusión

De la figura 2 se concluye que los aceros 0,5%Cu y 0,25%Ni+0,25%Ni exhibieron resultados similares al A242 y 0,5%Ni. En todos los casos, existe un aumento de impedancia al disminuir la frecuencia (*Bode Z*) y un aumento del ángulo de fase al disminuir la frecuencia. Por otro lado, una inspección más detallada de la figura 2, indica que el acero A36 muestra los valores más bajos de impedancia, entre 1000 y 2200 Ω.cm², de toda la serie evaluada. Se sabe que una película altamente protectora, del tipo barrera, impide la entrada de electrolito al sustrato y se caracteriza por tener altos valores de impedancia (resistencia óhmica) [1-4]. Bajo estas premisas, el acero al carbono, podría indicar en primera instancia, que la herrumbre formada tiene bajas características protectoras, resultado referenciado por Ocampo [2].

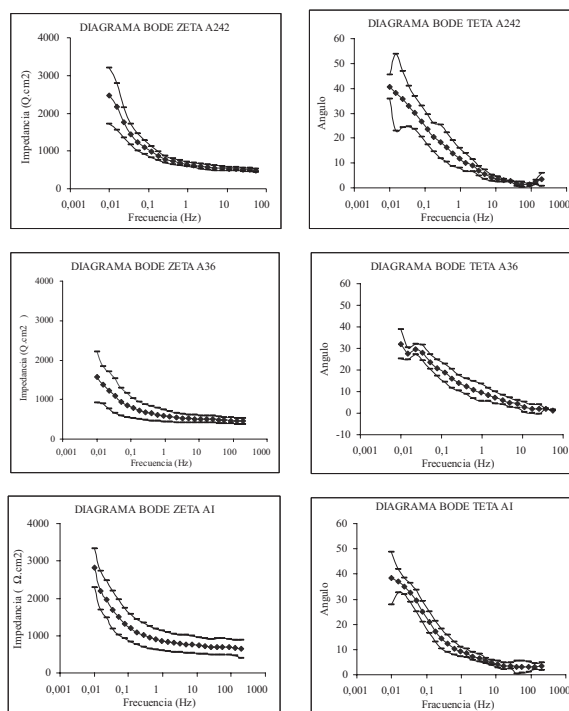


Figura 2 Diagramas de Bode zeta y teta para los aceros ASTM A242, ASTM A36 y 0,5%Ni (Al) para 90 días de exposición en ambiente de sulfato. Se muestran los valores mínimo (línea punteada), medio (rombos) y máximo (rayas largas)

Para analizar entre sí las características electroquímicas de las herrumbres formadas, se comparan los valores de la impedancia medida a las más baja frecuencia utilizada en el ensayo ($Z_{0,01 \text{ Hz}}$), con respecto al acero al carbono A36. Los datos obtenidos para 1, 15, 30, 45, 60 y 90 días, con sus respectivas desviaciones estándar se muestran en la figura 3. En todos los casos, se observa un aumento de impedancia con el tiempo y las diferencias se hacen más evidentes a medida que transcurre el tiempo de ensayo, cuando la herrumbre se vuelve más resistiva. Se encontró que los aceros con alta resistencia óhmica (con características autoprotectoras: WS: AI, AO, AX y A242) no mostraron un ángulo de fase a bajas frecuencias significativamente diferente al del A36 ($\theta_{WS} = 39,7 \pm 10,2^\circ$ y $\theta_{A36} = 37,0 \pm 6,2^\circ$, respectivamente). Este resultado no apoya la validez del comportamiento del mayor ángulo de fase para caracterizar las características protectoras de una herrumbre [1-3].

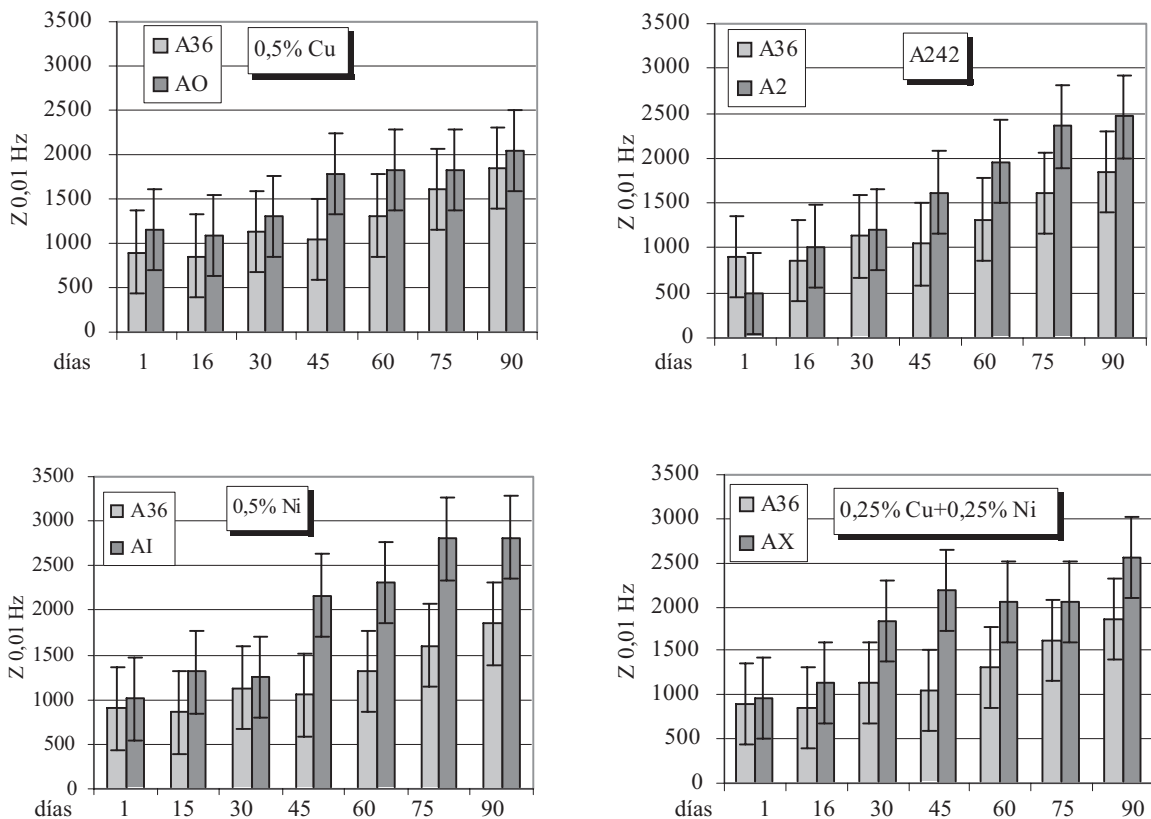


Figura 3 Valores de la impedancia in situ (ACM Instruments) medida a 0,01 Hz de los aceros con 0,50% Ni (AI), 0,25% Cu+0,25% Ni (AX), A242(A2) y 0,25%Cu + 0,25% Ni (AX). Los tres primeros mostraron diferencias significativas a los 90 días de ensayo, con respecto al acero al carbono (A36). Se muestra la dispersión media para cada acero

Los datos de impedancia en el rango amplio de frecuencia (EIS *ex situ*), desde 900 kHz hasta 0,01 Hz, para las muestras obtenidas a los 90 días de exposición, fueron analizados mediante su ajuste a un circuito equivalente con elementos eléctricos (condensadores y resistencias) en conjunto con una impedancia de difusión de Warburg, mediante hoja de cálculo electrónica. La optimización se llevó a cabo mediante el ajuste de los parámetros que condujeran a los mayores valores de coeficiente de correlación R^2 en todo el intervalo de frecuencias, de la impedancia (Z) y el ángulo (θ). El modelo utilizado para la interpretación del fenómeno de corrosión, se muestra en la figura 4. Estos modelos son utilizados para el análisis de las capas de óxido o recubrimientos [7, 8]. Utilizando los conceptos eléctricos, la im-

pedancia del circuito equivalente de la figura 4, se expresa en la ecuación 1:

$$Z_i = R_s + \frac{1}{(j\omega)^{n_1} C_1 + \frac{1}{R_1 + \frac{1}{(j\omega)^{n_2} C_2 + \frac{1}{R_2 + \frac{1}{j\omega C_{dl} + \frac{1}{R_{ct} + Z_w}}}}}} \quad (1)$$

Posteriormente se tratará con mayor detalle la interpretación de cada uno de los parámetros utilizados en la simulación de Warburg (Ecuación 1). En particular, R_s [$W.cm^2$] se asocia a la resistencia de la solución, la cual es *externa* a la capa de herrumbre. R_1 y R_2 son las resistencia de las capas 1 y 2 [$W.cm^2$] y C_1 y C_2 [$\mu F.cm^{-2}$] son las capacitancias unitarias de las capas 1 y 2. El elemento de fase constante de cada capa se define (Ecuación 2) como:

$$Z_{CPEi} = \frac{1}{(j\omega)^{n_i} C_i} \quad (2)$$

Donde $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi.f$ es la velocidad angular [s^{-1}], f : frecuencia del ensayo de impedancia, [Hz], C_i [$\mu F.cm^{-2}$], la capacitancia de la capa en cuestión y n_i , es el coeficiente del elemento de fase constante, de la capa $i=1..2$.

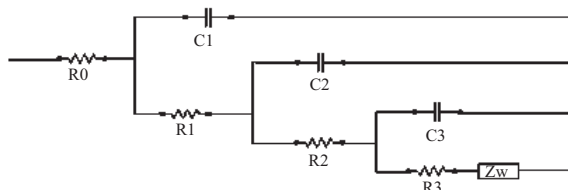


Figura 4 Circuito eléctrico equivalente utilizado para el análisis de los datos de impedancia

Se tomó como criterio de identificación de la doble capa eléctrica aquel valor de capacitancia que esté en el rango: $20 \mu F/cm^{-2} < C_{dl} < 120 \mu F/cm^{-2}$ [8,9] La resistencia asociada a la doble capa se define como la resistencia de transferencia de carga (R_{ct} , $W.cm^2$) y es función de los procesos faradaicos que ocurren en la superficie del electrodo [9,10]. La impedancia de difusión de Warburg (Ecuación 3) Z_w ($W.cm^2$) [10], está relacionada con la difusión de las especies electroactivas (Fe^{+2}) desde el sustrato metálico hasta el seno de la solución, fenómeno que puede realizarse a través de los poros rellenos de electrolito (transporte de masa en el estado líquido) o a través de la estructura cristalográfica de la herrumbre (transporte de masa en el estado sólido). En el presente modelo fenomenológico, propuesto al final, se escogió el fenómeno de difusión al interior de los poros rellenos con electrolito en la herrumbre para interpretar la impedancia de difusión de Warburg, ya que la difusión de iones ferrosos a través de capas de herrumbres autoprotectoras (compuestas esencialmente de lepidocrocita o goetita, de valencia Fe^{+3}) [2, 4, 7] es poco probable, o al menos, poco significativo. Sin embargo, esta posibilidad puede darse en las herrumbres de los aceros al carbono (no protectoras), ya que están constituidas por goetita, lepidocrocita y magnetita, usualmente ésta última encontrada adherida a la superficie metálica

[2]. En estas condiciones, se asume difusión unidireccional semi-infinita (en este caso, el espesor de la capa de difusión tiende a infinito) y que la difusividad es independiente de la concentración de la especie que se difunde. Así, la impedancia de difusión de Warburg (Ecuación 3) se define como:

$$Z_w = \sigma \cdot \omega^{-1/2} \cdot (1 - j) \quad (3)$$

Siendo σ = Coeficiente de Warburg ($W.cm^2.s^{-1/2}$).

Los parámetros de ajuste encontrados se reportan en la tabla 2. R^2 Zeta y R^2 Theta son los coeficientes de correlación para zeta (impedancia) y theta (ángulo) respectivamente para todo el rango de frecuencia evaluado, siendo superiores a 0,93.

De la figura 5: Comparación de la impedancia experimental a baja frecuencia ($Z_{0,01 Hz}$) para los diferentes tipos de aceros evaluados a los 90 días de ensayo en equipo AUTOLAB (*ex situ*), para los aceros con 0,25% Cu+0,25% Ni (AX), 0,5% Cu (AO), ASTM A242 (A2), 0,25%Ni+0,25%Cu y acero al carbono ASTM A36 (AN), se deduce que los aceros AO, AI, A242 y AX muestran una impedancia a baja frecuencia ($Z_{0,01 Hz}$) muy superior a la del acero al carbono. Este resultado es coherente con lo encontrado previamente en el ensayo *in situ*.

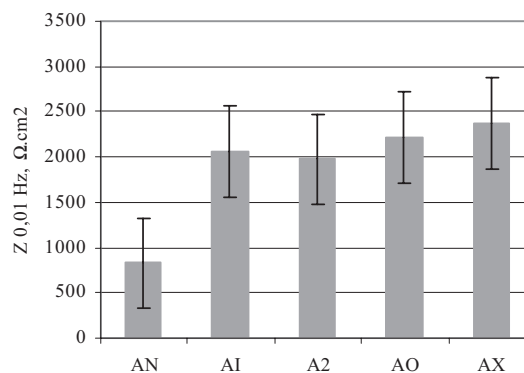


Figura 5 Comparación de la impedancia experimental a baja frecuencia ($Z_{0,01 Hz}$) para los diferentes tipos de aceros evaluados a los 90 días de ensayo en equipo AUTOLAB (*ex situ*). Los mejores comportamientos los exhiben los aceros con 0,25% Cu+0,25% Ni (AX), 0,5% Cu (AO), ASTM A242 (A2) y 0,25%Ni+0,25%Cu. El acero AN es el acero al carbono ASTM A36

Tabla 2. Parámetros de ajuste de los datos de impedancia al circuito equivalente propuesto en la figura 4. Se muestran los valores de $Z_{0,01\text{Hz}}$ (medida) y $R_1 + R_2$ (calculados), ya que éste valor está relacionado con la Resistencia total de las herrumbres [2].

Acero	R_s $\Omega.cm^2$	C_1 $\mu F.cm^2$	R_1 $\Omega.cm^2$	n_1	C_2 $\mu F.cm^2$	R_2 $\Omega.cm^2$	n_2	C_{dl} $\mu F.cm^2$	R_{ct} $\Omega.cm^2$	σ $\Omega.cm^2.s^{-1}$	R2 Teta	R2 Zeta	Z 0,01 Hz	R1+R2
A36	39	0,0086	20	0,82	0,023	327	0,76	22,1	29	151	0,96	0,94	832	347
Al: 0,5% Ni	25	0,0029	48	0,84	0,024	473	0,79	26,0	48	425	0,94	0,93	2059	522
A242	20	0,0017	198	0,97	0,010	348	0,80	24,0	91	454	0,99	0,98	1974	546
AO: 0,5%Cu	34	0,0008	90	0,98	0,025	432	0,81	24,0	58	483	1,00	0,99	2213	522
AX: 0,25%Cu-Ni	30	0,0044	40	1,00	0,232	408	0,97	19,2	53	556	1,00	0,97	2375	448

De la figura 6: Dependencia lineal entre la impedancia experimental a baja frecuencia ($Z_{0,01}$ Hz) y el coeficiente de Warburg (σ), comparando las medidas *in situ* (ACM) y *ex situ* (Autolab), se deduce la relación entre ambos valores, expresada en la ecuación 4:

$$Z_{0,01\text{Hz}} = 3,6972\sigma + 478 \text{ con } R^2 = 0.91 \quad (4)$$

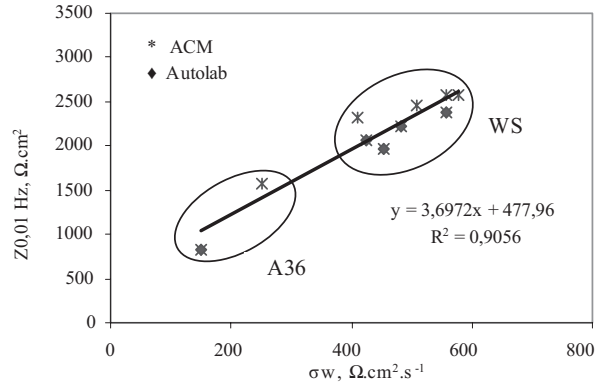


Figura 6 Dependencia lineal entre la impedancia experimental a baja frecuencia ($Z_{0,01}$ Hz) y el coeficiente de Warburg, comparando las medidas *in situ* (ACM) y *ex situ* (Autolab)

El significado físico del aumento del coeficiente de difusión de Warburg en los aceros con altos valores de impedancia (es decir, los que contienen Cu y/o Ni) puede plantearse, en una primera hipótesis, a la menor difusión (transporte de masa) de la especie química (Fe^{+2}) a través de los poros rellenos de electrolito que existen por las discontinuidades de la capa de herrumbre como resultado de las herrumbres más compactas, por lo tanto menos porosas, en estos tipos de aceros [2, 7]. En consecuencia, presentan un área desnuda (o descubierta) en el fondo del poro menor con respecto a los aceros al carbono. Como se verá más adelante, este hecho está relacionado con los mayores valores de parámetros netamente faradaicos, como la resistencia de carga (R_{ct}) de los aceros autoprotectores. El modelo fenomenológico propuesto al final, asume que los fenómenos relacionados con los parámetros de R_{ct} , C_{dl} y σ ocurren en el fondo del poro, en las cercanías de la intercara electródica.

Interpretación fenomenológica de los parámetros de ajuste de las impedancias

Resistencia de la solución

Los valores de R_s varían en el rango 20...40 $\Omega.cm^2$, siendo esencialmente constante para todos los aceros. La definición clásica de resistencia (Ecuación 5) es aplicable sólo para áreas de sección constante, (A , cm^2), separadas una distancia (l , cm) en un medio cuya resistividad es ρ ($\Omega.cm$):

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (5)$$

Tanto en las mediciones *in situ* como *ex situ*, el área del contraelectrodo (A_{CE} : 80 y 100 cm^2 respectivamente) es mucho mayor que el área del electrodo de trabajo ($A_{WE} = 0,1 cm^2$). La estimación de la resistencia de la solución en ambas mediciones se realizó por el método de los elementos finitos, usando el software Flex PDE. Tomando un área de contraelectrodo constante, A_{CE} : 81 cm^2 (9 cm de lado) y diferentes áreas de electrodo de trabajo, desde A_{WE} , en el rango de 81 cm^2 hasta 10 cm^2 (que fue lo mínimo permitido por el software), para una separación de 2 cm , (típica de ambos ensayos de impedancia), se definieron las condiciones de frontera pertinentes y se aplicó la condición de Laplace (Ecuación 6) en el sistema:

$$\nabla^2 \vec{V} = 0 \quad (6)$$

La resistencia entre las placas se calculó mediante la ley de Ohm. Los datos se expresaron en función de la constante de celda del sistema (K_{celda}), de tal manera que:

$$R_s = K_{celda} \cdot \rho \quad (7)$$

La figura 7: Constante de celda del sistema en función de la relación de áreas A_{WE}/A_{CE} del electrodo de trabajo y el contraelectrodo, compara gráficamente la regresión polinómica encontrada con el valor calculado en las condiciones experimentales de las mediciones *in situ* (ACM) y *ex situ* (Autolab). La correlación encontrada entre la constante de celda, K_{celda} y la relación de áreas $\frac{A_{WE}}{A_{CE}}$, expresada en la ecuación 8 es:

$$K_{celda} = -0,8323 \left(\frac{A_{WE}}{A_{CE}} \right)^3 + 1,8251 \left(\frac{A_{WE}}{A_{CE}} \right)^2 - 1,3371 \left(\frac{A_{WE}}{A_{CE}} \right) + 0,3642 \dots (R^2 = 0,99) \quad (8)$$

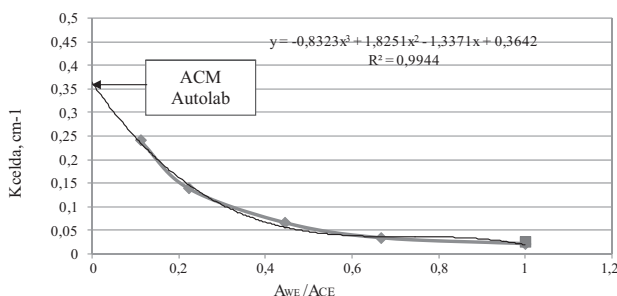


Figura 7 Constante de celda del sistema en función de la relación de áreas $\frac{A_{WE}}{A_{CE}}$ del electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Se ilustra la regresión polinómica encontrada y el valor calculado en las condiciones experimentales de las mediciones *in situ* (ACM) y *ex situ* (Autolab)

En las condiciones del ensayo EIS, se encuentra:

$$\frac{A_{WE}}{A_{CE}} = 0,013 \text{ (ACM Instruments)} \text{ y } \frac{A_{WE}}{A_{CE}} = 0,010 \text{ (Autolab)}$$

se calcula un valor de constante de celda, $K_{celda} = 0,363$ esencialmente el mismo para ambas mediciones de impedancia. Este valor es cercano a los reportados de $K_{celda} = 0,368$ para un contraelectrodo semiesférico [11] (Newmann, 1966) y $K_{celda} = 0,35$ para un contraelectrodo circular [12] (Souza, 1987). Para el presente ensayo, la ecuación 7 toma la forma de la ecuación 9:

$$R_s = 0,363 \cdot \rho \quad (9)$$

Puesto que para la solución utilizada, $10^{-3} Na_2SO_4$ $\rho \approx 2000 \Omega.cm^2$ (medida experimentalmente) se encuentra que la resistencia de la solución, corregida por el área del electrodo de trabajo, será:

$$R_s = 726 \Omega \times 0,1 cm^2 = 72,6 \Omega.cm^2$$

Que es del mismo orden de magnitud de los valores reportados de la tabla 2.

Parámetros dieléctricos de las capas de herrumbre: Capacitancias y coeficientes CPE

La simulación de los datos según el modelo propuesto, mostrados en la tabla 2, sugiere la existencia de dos capas eléctricamente diferenciadas entre sí ($C_1 \gg 0,0008 \dots 0,0086 \mu F.cm^{-2}$ y $C_2 \gg 0,010 \mu F.cm^{-2} \dots 0,232 \mu F.cm^{-2}$) y sus respectivas resistencias asociadas a los poros (R_1 y R_2). Por su parte, los coeficientes CPE $n_1 \approx 0,95$ y $n_2 \approx 0,8$ indican que las capas de herrumbre se comportan como un capacitor aproximadamente ideal en el primer caso y presentan una superficie más rugosa, en el segundo caso [13, 14]. La capacitancia unitaria nominal de la capa i ($mF.cm^{-2}$), se define (Ecuación 10) como

$$Cn_i = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0}{d_r} \quad (10)$$

Donde ϵ , es la constante dieléctrica de la capa en cuestión, principalmente goethita, $\epsilon_{goethita} \approx 16$ [8], $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-8} \mu F.cm^{-1}$ es la permitividad del vacío y d_r es el espesor de la herrumbre (cm). De la figura 8: Micrografía SEM de la capa externa de un acero autoprotector comercial, al cabo de 8 meses de exposición en ambiente industrial simulado Cebelcor, S/Zuleta y Baena [6], se puede apreciar claramente la rugosidad superficial de la capa más externa de la herrumbre, hecho anotado también por Hoerlé [7]. En este caso, puesto que la capa es rugosa, su área (A_{rug}) es mayor que el área nominal (A_{nom}). La relación de áreas (R), ecuación 11, puede definirse como:

$$R = \frac{A_{rug}}{A_{nom}} \quad (11)$$

Se espera que R es mayor de la unidad. Por tanto, se propone considerar la capacitancia unitaria real se muestra en la ecuación 12:

$$C_i = \frac{\epsilon \cdot \epsilon_0}{d_r} R \quad (12)$$

Las mediciones realizadas a una herrumbre típica de un acero autoprotector expuesto en atmósfera industrial por 1955 días [2], con el analizador de imágenes IT3 ($Longitud\ rugosa = 365 \mu m$, $Longi-$

$tud\ nominal = 186 \mu m$, $R = 3,87$, $d_r = 68 \mu m$), permiten calcular una capacitancia $C = 0,0008 \mu F.cm^{-2}$, del orden del valor mínimo de C_1 reportado en la tabla 3.

Las partículas aciculares de la capa más externa de la herrumbre (figura 8), de menos de 1 mm, bajo la acción de un campo eléctrico, se cargan eléctricamente, de tal manera que, en conjunto, toda la capa externa se comporta como un condensador con altos valores de capacitancia, debido a su alta área superficial. Por otro lado, debe esperarse que estén inmersas en electrolito de solución Na_2SO_4 . Dependiendo de las fracciones volumétricas de goethita y electrolito, la constante dieléctrica puede calcularse de la expresión logarítmica [15], definida como ecuación 13 como:

$$\log \epsilon \approx v_g \log \epsilon_g + v_s \log \epsilon_s \quad (13)$$

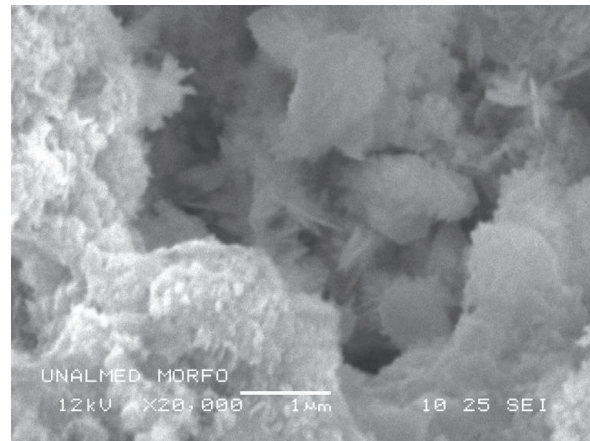


Figura 8 Micrografía SEM de la capa externa de un acero autoprotector comercial, al cabo de 8 meses de exposición en ambiente industrial simulado Cebelcor S/Zuleta y Baena [6]

Siendo $\epsilon_g \approx 16$, la constante dieléctrica de la goethita, $\epsilon_s \approx 80$, la constante dieléctrica del electrolito (prácticamente igual a la del agua pura [8]) y $v_g \approx v_s \approx 0,5$, las fracciones volumétricas de la herrumbre y el electrolito, en la capa más externa, según se aprecia de la observación SEM de la herrumbre mostrada en la figura 8. En consecuencia, el valor de la constante dieléctrica resultante en la capa externa es: $\epsilon \approx 36$.

Aplicando la ecuación 12, puede encontrarse la relación de área, R , en función del espesor, para el rango encontrado de C_1 . Este resultado se muestra en la figura 9: Relación de áreas por efecto de la rugosidad en función del espesor de la capa para el rango de capacitancias unitarias obtenidas en la capas interna (C_1 , $\epsilon=16$) y externa (C_2 , $\epsilon=36$) de los aceros evaluados. Las áreas sombreadas corresponden a los espesores esperados para ambas capas. Se asume un espesor total cercano a $80 \mu\text{m}$. Se puede observar que para un espesor de la capa C_1 entre 60 y $70 \mu\text{m}$, se esperan valores de R entre 3 y 30 .

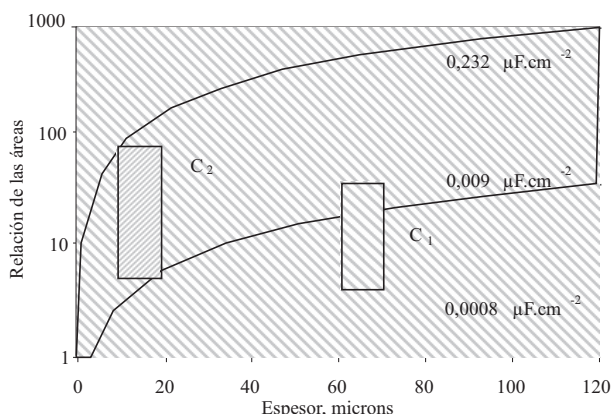


Figura 9 Relación de áreas por efecto de la rugosidad en función del espesor de la capa para el rango de capacitancias unitarias obtenidas en la capas interna (C_1 , $\epsilon=16$) y externa (C_2 , $\epsilon=36$) de los aceros evaluados. Las áreas sombreadas corresponden a los espesores esperados para ambas capas. Se asume un espesor total cercano a $80 \mu\text{m}$

Utilizando el valor de la constante dieléctrica de la capa externa en la ecuación 12, $\epsilon \approx 36$, se puede obtener la relación de áreas (R) en función del espesor de dicha capa para el rango esperado de C_2 : $0,010 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ hasta $0,232 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ (véase tabla 2). La capa externa acicular de la herrumbre (figura 8) debe tener un valor muy bajo de espesor que, desafortunadamente, no ha sido posible hacer la medición a partir de la observación SEM. En un futuro, puede corroborarse este hecho con el AFM. Si se toma un espesor de la herrumbre externa cercana a $20 \mu\text{m}$, resultado al parecer ra-

zonable, según la escala de grises de la figura 8, se puede esperar una relación de áreas, $R = 5 \dots 80$, para explicar el rango encontrado para C_2 . En este caso, el valor de $n_2 \approx 0,85$ en promedio, está asociado probablemente a la estructura altamente rugosa y heterogénea de la herrumbre. Esto implica que entre las capas más externas y las más profundas existen diferencias dieléctricas apreciables que en suma, son las responsables de múltiples constantes de tiempo [13].

A primera vista, un aumento de área de $R=80$ puede parecer exagerado. Sin embargo, Hoerlé [7], cita que una herrumbre típica de un acero autoprotector tiene un área específica ($Sa = 10\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), una porosidad $p = 10\%$ y una densidad, asumiendo goethita, de $\rho = 4,2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. El área superficial total, expresada en la ecuación 14, (S, cm^2) en una herrumbre con $d_r = 68 \mu\text{m}$ de espesor y un área nominal $A_{WE} = 1 \text{cm}^2$ es:

$$S = Sa \cdot (1 - p) \cdot \rho \cdot d_r = 2570 \text{cm}^2 \quad (14)$$

Como era de esperarse, el valor de $R=80$ calculado para el máximo de C_2 es inferior al área superficial total de la herrumbre, ecuación 14, es decir, 2570cm^2 (que tiene en cuenta también el área superficial de los poros), explicando de una manera razonable el aumento de área por efecto de la rugosidad superficial.

Parámetros dieléctricos de las capas de herrumbre: resistencias de las capas de herrumbre

La resistencia de una capa de herrumbre es la resultante de dos contribuciones en paralelo: la generada por la resistividad de la herrumbre, que es muy alta ($\rho = 10^4 \dots 10^7$ –para la magnetita- y $\rho = 1,6 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ –para la goethita- [8]) y la que se forma por los poros rellenos de electrolito (del orden de $4000 \Omega \cdot \text{cm}$). Según esto, la contribución de la resistencia del óxido es despreciable con respecto a la relacionada con los poros y toda la resistencia de la capa, se asocia a la generada por los poros rellenos con electrolito.

De la tabla 2, puede observarse que los valores de R_1 y R_2 en todos los aceros evaluados varían en

el rango de 20...200 $\Omega.cm^2$ y 300...430 $\Omega.cm^2$, respectivamente, exhibiendo el acero A36 los valores más bajos de R_1 y R_2 . Por otra parte, la resistencia de la herrumbre R_1+R_2 , varía en el rango 330...550 $\Omega.cm^2$, correspondiendo el valor más bajo al acero al carbono A36 y los valores más altos a los aceros autoprotectores (AO, A242, AI y AX).

En estas condiciones, la resistencia total de las herrumbres para ambos tipos de aceros se expresa en la ecuación 15::

$$[R_1 + R_2]_{WS} \approx 1,67[R_1 + R_2]_{A36} \quad (15)$$

Siendo $[R_1 + R_2]_{WS}$ y $[R_1 + R_2]_{A36}$ las resistencias de las herrumbres de los aceros autoprotectores y al carbono respectivamente. Ocampo [2] encuentra en exposiciones en campo en atmósfera industrial para 1955 días, que la relación de resistencias de las herrumbres de los aceros autoprotectores evaluados respecto a los autoprotectores es $[R]_{WS} \approx 1,28[R]_{A36}$. Aunque ambos resultados se obtuvieron en condiciones diferentes, la tendencia es similar y dentro del mismo orden de magnitud.

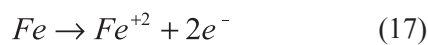
Parámetros dieléctricos de las capas de herrumbre: Impedancia de difusión de Warburg

La ecuación 16, extraída de la tabla 2, muestra la relación de los coeficientes de Warburg entre los aceros autoprotectores (WS) y el acero al carbono:

$$\sigma_{WS} \approx 3,5\sigma_{A36} \quad (16)$$

Siendo σ_{WS} y σ_{A36} , los coeficientes de Warburg de los aceros autoprotectores (AO, A242, AI y AO) y del acero al carbono A36, respectivamente.

El proceso de corrosión del acero, se asocia con la producción de los iones ferrosos según la reacción[1-5]:



la cual se da en los sitios anódicos de la superficie metálica (expuesta al ataque corrosivo) y la libe-

ración de electrones, carga positivamente estas áreas. En consecuencia, los iones ferrosos son expulsados hacia el seno del líquido debido a la repulsión electrostática, encontrándose un aumento de la concentración de dichos iones enfrente de la intercara electródica.

Aplicando el tratamiento de Barsoukov [10], para espesores de capa difusión semi-infinita, $\delta \rightarrow \infty$, con las condiciones de frontera:

$[Fe^{+2}]_{x=0} = Fe_0^{+2} > 0$ (en la intercara electródica) y $[Fe^{+2}]_{x \rightarrow \infty} = 0$ (en el seno de la solución), la impedancia de difusión de Warburg puede calcularse con la ecuación 18.

$$Z_w = \frac{R_{ct}}{nFAD^{1/2}} \left[\frac{\partial I}{\partial [Fe^{+2}]} \right]_E \frac{1}{(j\omega)^{1/2}} \quad (18)$$

Por lo tanto, el coeficiente de Warburg toma la forma expresada en la ecuación 19:

$$\sigma = \frac{R_{ct}}{nFA\sqrt{2D}} \left[\frac{\partial I}{\partial [Fe^{+2}]} \right]_E \quad (19)$$

Con R_{ct} : ecuación 20, Resistencia de transferencia de carga, definida como [2, 10, 14]:

$$\frac{1}{R_{ct}} = \left[\frac{\partial I}{\partial E} \right]_{[Fe^{+2}]} \quad (20)$$

Siendo, n : electrones transferidos ($n=2$), $[Fe^{+2}]$: concentración de la especie difusiva, D coeficiente de difusión de la especie difusiva Fe^{+2} en el electrolito: $7,2 \times 10^{-6} cm^2.s^{-1}$ (valor aceptado para la difusión del catión en estado líquido) [7], I : Corriente, (Amp) y E : Potencial (V)

Por otro lado, el factor $\left[\frac{\partial I}{\partial [Fe^{+2}]} \right]_E$, depende de la expresión

$$I = I([Fe^{+2}]_{(x,t)}, E_{(t)}) \quad (21)$$

donde x : distancia a la intercara electródica (cm) y t : tiempo (s)

Si se asume que la solución en frente de la intercara electródica, tanto de los aceros al carbono como de los aceros autoprotectores, está compuesta por

H₂O, OH⁻, H⁺ (con H⁺ <<< OH⁻, por la condición altamente anódica local), SO₄⁻² (concentrado en la intercara electródica por la migración electrostática) y Fe⁺² (el ión Na⁺, se presume cero en x=0, ya que es repelido electrostáticamente), se espera que el factor $\left[\frac{\partial I}{\partial [Fe^{+2}]_E} \right]$ sea independiente de la concentración del ión ferroso enfrente de la intercara electródica y tenga el mismo valor para ambos aceros. En otras palabras, se asume para simplicidad, que la corriente (I), expresada en la ecuación 21, es proporcional a la concentración del ión ferroso $[Fe^{+2}]$ expulsado al seno de la solución, en el caso de la reacción irreversible de un solo paso, típicamente la ecuación de corrosión del hierro (Bard, p.341) [14]

En estas condiciones:

$$\frac{A_{A36}}{A_{WS}} = 3,5 \frac{Rct_{A36}}{Rct_{WS}} \approx 1,75 \quad (22)$$

Puesto que $Rct_{A36} = 30. \Omega.cm^2$ y $Rct_{WS} = 48....91. \Omega.cm^2$ (véase tabla 2).

El resultado anterior predice que el área expuesta a la corrosión en los aceros al carbono es cerca de 1,75 veces la expuesta en los aceros autoprotectores, al cabo de 90 días de prueba en el ensayo Cebelcor. Combinando la definición de resistencia (Ecuación 5) y los resultados encontrados en la ecuación 15 y la ecuación 22, se encuentra que la relación de espesores de herrumbres, expresada en la ecuación 23. es:

$$\frac{l_{A36}}{l_{WS}} \approx \frac{\rho_{WS}}{\rho_{A36}} \quad (23)$$

De esta manera, se espera que la resistividad del electrólito enfrente de la intercara electródica de los aceros autoprotectores con relación al acero al carbono sea mayor, como resultado de: a) la menor liberación de iones ferrosos, b) el menor potencial anódico de la superficie electródica que conlleva a una menor concentración de especies migrantes electrostáticas negativas, entre ellas, iones hidroxilo y sulfato. Del trabajo de Ocampo [2], realizado con exposiciones en atmósfera

industrial para 1955 días, se deduce que la relación de espesores del acero al carbono respecto a los autoprotectores (utilizando el analizador de imágenes IT3) es: $\frac{l_{A36}}{l_{WS}} \approx \frac{95\mu m}{60\mu m} = 1,6$, corroborando en parte las predicciones anteriores. Todos los parámetros anteriores actuando en conjunto, explican que las herrumbres de los aceros al carbono son 60% menos resistivas que las de los aceros autoprotectores [1- 4, 7]

La resistencia de transferencia de carga

Puesto que es un proceso faradaico, la resistencia de transferencia de carga se asocia a la cinética de corrosión del hierro en presencia de sulfato y su definición, dada por la ecuación 20, sigue siendo válida. Keddam, Mattos y Takenouti [9], estudiaron este proceso y propusieron el modelo cinético que explicaba los resultados obtenidos. En especial, los valores de $Rct \approx 30....90 \Omega.cm^2$, encontrados en este estudio, son el resultado de las constantes cinéticas y las coberturas de las especies involucradas en el proceso de corrosión del hierro en la intercara electródica al potencial anódico promedio del sustrato en las concentraciones iónicas locales y que la liberación del ión ferroso se da por los mecanismos autocatalíticos propuestos por los autores a través de las monocapas de $Fe^*(I)_{ads}$ y $Fe^*(II)_{ads}$.

Espectros Mössbauer

En la figura 10: Espectro Mössbauer Herrumbre Acero ASTM A36, al cabo de 90 días de ensayo, se observan dos sextetos característicos de magnetita ($HF_i=490$ kOe, $IS_i=0,15$ mm.s⁻¹, $QS_i=0,02$ mm.s⁻¹, y $HF_i=460$ kOe, $IS_i=0,66$ mm.s⁻¹, $QS_i=0,01$ mm.s⁻¹), en cantidad de 10%, coexistente con capas de goethita y/o lepidocrocita ($IS_i=0,27$ mm.s⁻¹, $QS_i=0,53$ mm.s⁻¹), indiferenciables entre sí.

El acero A242, evaluado contiene 0,38% Cu+0,20%Cr. De la figura 11: Espectro Mossbauer Herrumbre Acero ASTM A242, se observan los dobletes de goethita ó lepidocrocita, evidenciando capas de goethita/lepidocrocita, sin presencia

de magnetita. Las herrumbres de los otros aceros: 0,5% Ni, 0,5% Cu y 0,25% Cu+0,25% Ni son similares a las del A242. Estos resultados están relacionados con los de Oh *et al* [5] en que los productos de corrosión en los aceros con 0,01% Ni, 0,31%Ni y 0,66%Ni expuestos en atmósferas industrial, marina y rural durante 16 años fueron similares entre sí, constituidos de lepidocrocita y goethita superparamagnética y los de Miranda [3] y Arroyave [4] que encontraron que el cobre de los aceros autoprotectores inhibe la formación de magnetita y promueve la formación de goethita y lepidocrocita.

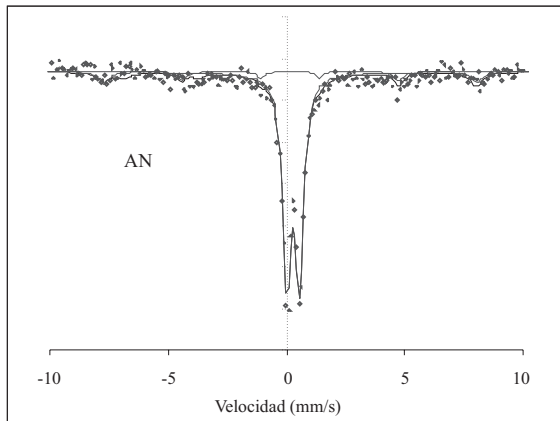


Figura 10 Espectro Mossbäuer Herrumbre Acero ASTM A36 La herrumbre contiene magnetita (sexteto) y goethita/lepidocrocita (doblete)

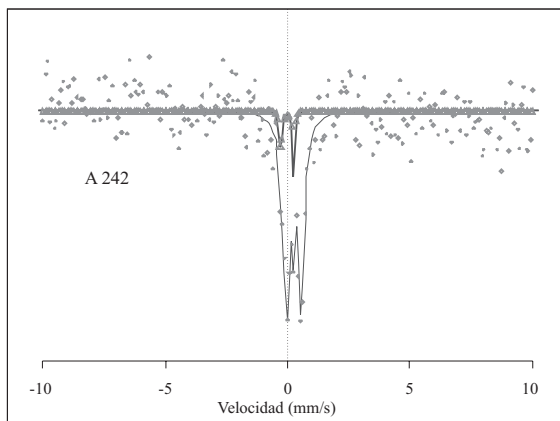


Figura 11 Espectro Mossbäuer Herrumbre Acero ASTM A242. Se observan los dobletes de goethita ó lepidocrocita

Por otro lado, García *et al.* [16], encuentran que en el caso de los aceros al carbono, las herrumbres obtenidas en el ensayo de humectación/ secado alternados, la magnetita se encuentra preferencialmente en las capas más internas del óxido formado. Combinando este hecho con los resultados de las espectroscopias de impedancia y de Mossbäuer encontrados en este estudio, se propone el modelo expuesto en la figura 12: Ilustración fenomenológica de las capas de herrumbres entre los aceros al carbono (A36) y los aceros autoprotectores (WS), según se desprende los datos de impedancia, y dado que en el acero A36 la magnetita generalmente aparece como la capa de herrumbre más interna, en contacto con el acero. La capa interna es responsable de C_1 y la capa externa, de estructura acicular es responsable de C_2 , las resistencias R_1 y R_2 se asocian a los poros rellenos de electrolitos de ambas capas. Como se expresó con anterioridad, los fenómenos asociados a los parámetros de R_{ct} , C_{dl} y σ , ocurren en el fondo del poro, en las cercanías de la intercara electródica.

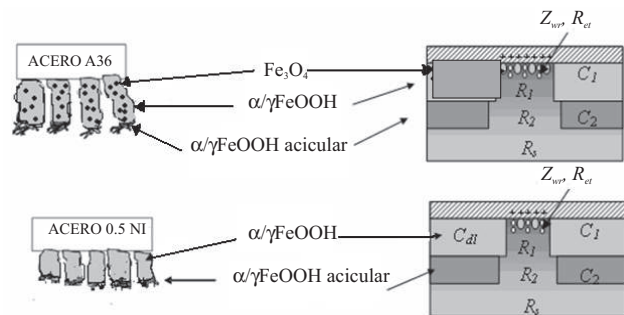


Figura 12 Ilustración fenomenológica de las capas de herrumbres entre los aceros al carbono (A36) y los aceros autoprotectores (WS), según se desprende los datos de impedancia

Conclusiones

- Al estudiar el efecto del Cu y del Ni en el desempeño anticorrosivo de aceros de baja aleación en atmósferas industriales, se encontró que los aceros con 0,5%Ni, 0,25% Ni+0,25% Cu y 0,5% Cu son similares al del acero comercial ASTM A242, presentando

herrumbres con altas impedancias a bajas frecuencias en relación al acero al carbono. El efecto del cobre es similar al del níquel en la cinética de la corrosión de los aceros autoprotectores.

- La técnica EIS *in-situ* para monitorear y distinguir el comportamiento anticorrosivo de los aceros es de buena confiabilidad, logrando diferencias significativas entre un acero al carbono tradicional y un autoprotector, en sólo 90 días de ensayo, evidenciando su posible utilización como método rápido para el estudio de nuevas aleaciones autoprotectoras.
- La simulación de los resultados de impedancia por un circuito equivalente con difusión de Warburg, permitió demostrar la relación lineal entre la impedancia a baja frecuencia y el coeficiente de difusión de Warburg, que a su vez, se asocia al área expuesta de la superficie electródica. A mayor valor de coeficiente de Warburg en los aceros autoprotectores, menor es el área expuesta en la superficie electródica.
- Las herrumbres del acero al carbono a los 90 días de exposición en atmósfera de sulfato, muestran capas mixtas de goethita (ó lepidocrocita) más magnetita, a diferencia de las encontradas en los otros aceros evaluados, constituidas de capas de goethita (ó lepidocrocita). En ambos casos, la capa externa es más hidratada y acicular.
- El estudio de los parámetros encontrados en la simulación permitió una primera aproximación para explicar la resistencia de la solución a partir de la constante de celda, las capacitancias unitarias a partir de la relación de áreas de las capas y la impedancia de difusión de Warburg a partir del área de ataque expuesta de la superficie electródica

Referencias

1. J. B. Horton "The rusting of low alloy steel in the atmosphere". *Pittsburgh Regional Technical Meeting of the American Iron and Steel Institute*. Washington. 1965. pp. 1-24.
2. L. M. Ocampo. "Influência dos elementos de liga na corrosão de aços patináveis". *Tese de doutorado*. Coppe/UFRJ. Rio de Janeiro. 2005. pp. 145.
3. L. R. M. Miranda. "Les aspects électrochimiques de la corrosion atmosphérique des aciers patinables". *Rapports Techniques. Cebelcor*. RT221. 1974. pp. 125.
4. C. E. Arroyave. "Estudo do processo de formação da ferrugem em atmosferas marinhas". *Tese M.Sc.* Coppe/pemm/UFRJ. Rio de Janeiro. 1988. pp. 215.
5. S. J. Oh, D.C. Cook, J. Kwon. "Studying the atmospheric corrosion behaviour of weathering steels at a mild marine environment". *Hyper. Inter.* Vol. C4. 1999. pp. 49-54.
6. E. Baena, A. Zuleta. "Estudio de la composición, distribución y morfología de la herrumbre de tres aceros de baja aleación luego de un ensayo acelerado de corrosión". Trabajo de grado. Univ.de Antioquia. 2005. pp. 121.
7. S. Hoerlé, F. Mazaudier, Ph. Dillmann, G. Santarini. "Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. part II". *Corr. Sci.* Vol. 46. 2004. pp. 1431-1465.
8. A. Echavarría. "Evaluación electroquímica de cuatro materiales de uso odontológico". *Tesis de Maestría*. Universidad de Antioquia. 2000.
9. M. Keddam, O.R.Mattos, H. Takenouti. "Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance". *J. Electrochem. Soc.* Vol. 117. 1981. p.p. 147-153.
10. E. Barsoukov, J. Ross Macdonald. "*Impedance Spectroscopy Theory, experiment and applications*", 2ª ed. Ed. Wiley-Interscience John Wiley and Sons. New Jersey. 2005. pp. 101.
11. J. J. Newmann. "Resistance for Flow of Current to a Disk", *J. electrochem. soc.* Vol. 113. pp.501-502.
12. J. Souza, O. R. Mattos, L. Sathler, H. Takenouti., "Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell". *Corr. Sci.* Vol. 27. 1987. pp. 1351-1364.
13. D. Vladikova, G. Raikova, Z. Stoynov . "Differential impedance analysis of solid oxide materials". *Solid State Ionics*. Vol. 176. 2005. pp. 2005-2009.
14. A. Bard and L. Faulkner. *Electrochemical methods. Fundamentals and Applications*. 2ª ed. John Wiley & Sons. New York. 2001. pp.368-416.
15. L. Van Vlack. "*Propriedades dos materiais ceramicos*". Ed. Edgar Blucher. Sao Paulo. Brasil. 1973. pp. 174.
16. K. García, J. M. Greneche, A. Morales, C. Barrero. "Lost iron and iron converted into rust in steels submitted to dry/wet corrosion process". *Corr. Sci.* Vol. 50. 2008. pp. 763-772.