

00574  
rej.  
1

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO

P A S I V A C I O N      D E      H I E R R O

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS (METALURGIA)

P R E S E N T A

FRANCISCO A. HERRERA CASTAÑEDA

MEXICO, D.F.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

1980



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## I N D I C E

### INTRODUCCION

#### CAPITULO 1 Aspectos fundamentales de la oxidación de hierro

- 1.1 Diagrama de equilibrio hierro-oxígeno
- 1.2 Estructura de los óxidos de hierro
- 1.3 Adherencia y porosidad de los óxidos de hierro
- 1.4 Oxidación de hierro en aire
- 1.5 Oxidación de hierro en mezclas de CO/CO<sub>2</sub>
- 1.6 Oxidación de hierro en mezclas de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O
- 1.7 Oxidación de hierro en mezclas complejas CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> ,SO<sub>2</sub>
- 1.8 Corrosividad atmosférica

#### CAPITULO 2 Tecnica experimental

- 2.1 Descripción del equipo
- 2.2 Especímenes de hierro
- 2.3 Producción de la atmósfera H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O
- 2.4 Control de la atmósfera H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O
- 2.5 Tiempo de oxidación en la atmósfera H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O
- 2.6 Conclusiones de las pruebas preliminares
- 2.7 Preparación de especímenes para examen metalográfico
  - a) Óptico
  - b) Estereográfico
  - c) SEM
- 2.8 Preparación de especímenes para examen por rayos X

**CAPÍTULO 3 Resultados experimentales**

**3.1 Pruebas preliminares**

**3.2 Morfología**

**3.3 Análisis de los productos de la corrosión**

**3.4 Corrosión por picado**

**3.5 Velocidad de corrosión**

**CAPITULO 4 DISCUSION DE RESULTADOS**

**CONCLUSIONES**

**RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS**

**AGRADECIMIENTOS**

**REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

## INTRODUCCION

Uno de los métodos para producir hierro y posteriormente acero es la llamada " Ruta no convencional" o de reducción directa. En estos el producto es sólido a diferencia del arrabio producido en el alto horno que es líquido.

Existen una gran variedad de procesos de reducción directa, en general en casi todos ellos el mineral de hierro previamente peletizado se somete a la acción reductora de una mezcla de  $H_2$  y/o  $CO$ .

Las características físicas y químicas del producto resultante denominado "hierro esponja", depende de una gran variedad de factores, entre los que pueden mencionarse; las características químicas del mineral de hierro utilizado, ciertas propiedades del pelet, tales como su porosidad, granulometría, etc. y por supuesto las condiciones termodinámicas bajo las cuales se lleva a cabo la reducción.

El producto obtenido de la reducción directa, constituye una materia prima apta para la producción de arrabio. La preferencia por su empleo frente a las alternativas clásicas, dependerá de la economía que con él se pueda lograr. El interés de su producción además del uso local, puede obedecer también al propósito de exportarlo.

En los casos de transporte del hierro esponja a largas distancias o de almacenamiento por períodos prolongados, deben protegerse de la lluvia o de posibles calentamientos. Aún así, se ha observado que el hierro esponja en períodos de 30 días llega a perder hasta 30 puntos en el grado de metalización, es --

decir, que sufre una reoxidación.

De acuerdo con los factores mencionados anteriormente numerosos autores (Ref.1) han reportado que el producto puede ser -- pirofórico, es decir, puede presentar una gran actividad química, debido a que posee una enorme superficie. El piroforismo es indeseable y ocasiona que una parte del producto sea reoxidado, durante la descarga del reactor, ocasionando una disminución en el grado de metalización, incluso esta reoxidación puede llevarse a cabo con ignición espontánea.

En algunos de los procesos existentes, se dice que el hierro esponja es no pirofórico debido a que fue reducido a temperaturas elevadas alrededor de 1100 °C (Ref.1). y que por lo tanto la resistencia a la reoxidación es mucho mayor.

Una temperatura elevada de reducción puede explicar este hecho parcialmente, ya que, dichas condiciones de reducción pudieran favorecer la sinterización parcial del producto, sin embargo existe la posibilidad de que la resistencia a la reoxidación o pasividad del producto, fuera atribuible a la formación de una pequeña capa de óxido protector, el cual se formaría durante la última etapa de reducción. La formación de una capa delgada de magnetita puede actuar como una barrera protectora para impedir el ataque posterior del medio ambiente, aunque este problema ha sido estudiado por diferentes autores (Ref.19 y 21) , aparentemente no existe ningún trabajo orientado hacia la evaluación de las propiedades protectoras en relación con el problema del piroforismo del hierro esponja producido en los procesos comerciales existentes.

Aunque es difícil cuantificar la cantidad pérdida por reoxidación, el problema tiene suficiente importancia práctica para justificar un estudio de las condiciones bajo las cuales, pudiera lograrse esta pasivación.

Es por eso que en esta investigación se estudian las propiedades protectoras de una capa delgada de magnetita, la elucidación de un mecanismo que explique el ataque del medio ambiente sobre dicha capa y la posible destrucción de la misma.

Un estudio utilizando hierro esponja comercial no es posible, al menos en una primera etapa, en vista de que éste contiene alrededor de 4 % de carbono y otros aditivos agregados durante la peletización, siendo muy difícil aislar individualmente los factores que pudieran contribuir a la pasividad.

Es por esto que se decidió trabajar en esta investigación, con especímenes de hierro puro, los cuales fueron cubiertos con una capa de magnetita, utilizando para ello una atmósfera de  $H_2-H_2O$ . Los especímenes así producidos fueron expuestos al medio ambiente con el objeto de determinar las características protectoras que pudiera ofrecer la capa de magnetita.

La bibliografía sobre el tema fue ampliamente revisada y al final se hacen proposiciones concretas para trabajos futuros.

## CAPITULO I

### ASPECTOS FUNDAMENTALES DE LA OXIDACION DE HIERRO

Las investigaciones sobre la oxidación de hierro y sus aleaciones han sido muy numerosas debido a la importancia industrial que revisten, especialmente aquellas que serán usadas a altas temperaturas y en diferentes medios corrosivos. De modo que sería, prácticamente imposible tratarlas a todas, así como también - las condiciones experimentales de cada una de estas.

El objeto de este primer capítulo es el de orientar a los menos familiarizados con el tema y de pasar una ligera revista a los aspectos fundamentales de la oxidación de hierro, y de esta forma constituir una guía de conocimientos básicos para facilitar el entendimiento de la información a recibirse.

Se tratará en forma general, la oxidación de hierro puro en diferentes atmósferas, enfatizando principalmente en aquellas de uso industrial, la característica de él o los óxidos formados y el comportamiento del hierro al medio ambiente.

La sección 1.6 es de importancia fundamental, porque de ella - se determinan las condiciones experimentales bajo las cuales - se formará exclusivamente magnetita, cuando el hierro es oxidado en una atmósfera de  $H_2-H_2O$ .



### 1.1 DIAGRAMA DE EQUILIBRIO HIERRO - OXIGENO

El hierro forma tres óxidos estables, denominados, wustita, magnetita y hematita, de estos tres la wustita presenta fuertes desviaciones estequiométricas que se manifiestan con un contenido menor de hierro.

La cantidad relativa de oxígeno en el óxido determina cual de ellos debe existir a una temperatura determinada. El efecto -- combinado que tiene la temperatura y la concentración de oxígeno sobre la estabilidad de los óxidos, se muestra en la figura 1. La cual corresponde al diagrama de equilibrio del sistema hierro-oxígeno. Con la ayuda del diagrama, una vez especificado un punto en el, es posible determinar la(s) fase(s) presente(s) su composición química y la cantidad relativa de fases, en condiciones de equilibrio.

De acuerdo con Davies et. al. (Ref.2), se acepta que a mayor -- contenido de oxígeno, disminuye la estabilidad.

El diagrama hierro-oxígeno, muestra que se deben distinguir -- dos regiones de estabilidad principalmente. Las cuales están divididas por la temperatura eutécticoide de 570 °C, en donde se produce la transformación, wustita a magnetita más hierro - alfa, de acuerdo con la reacción siguiente:



Por arriba de esta temperatura, las fases estables son, wustita más hierro alfa (  $\text{FeO} + \text{Fe } \alpha$  ), y por abajo de 570 °C las fases estables son magnetita más hierro alfa (  $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Fe } \alpha$  ).

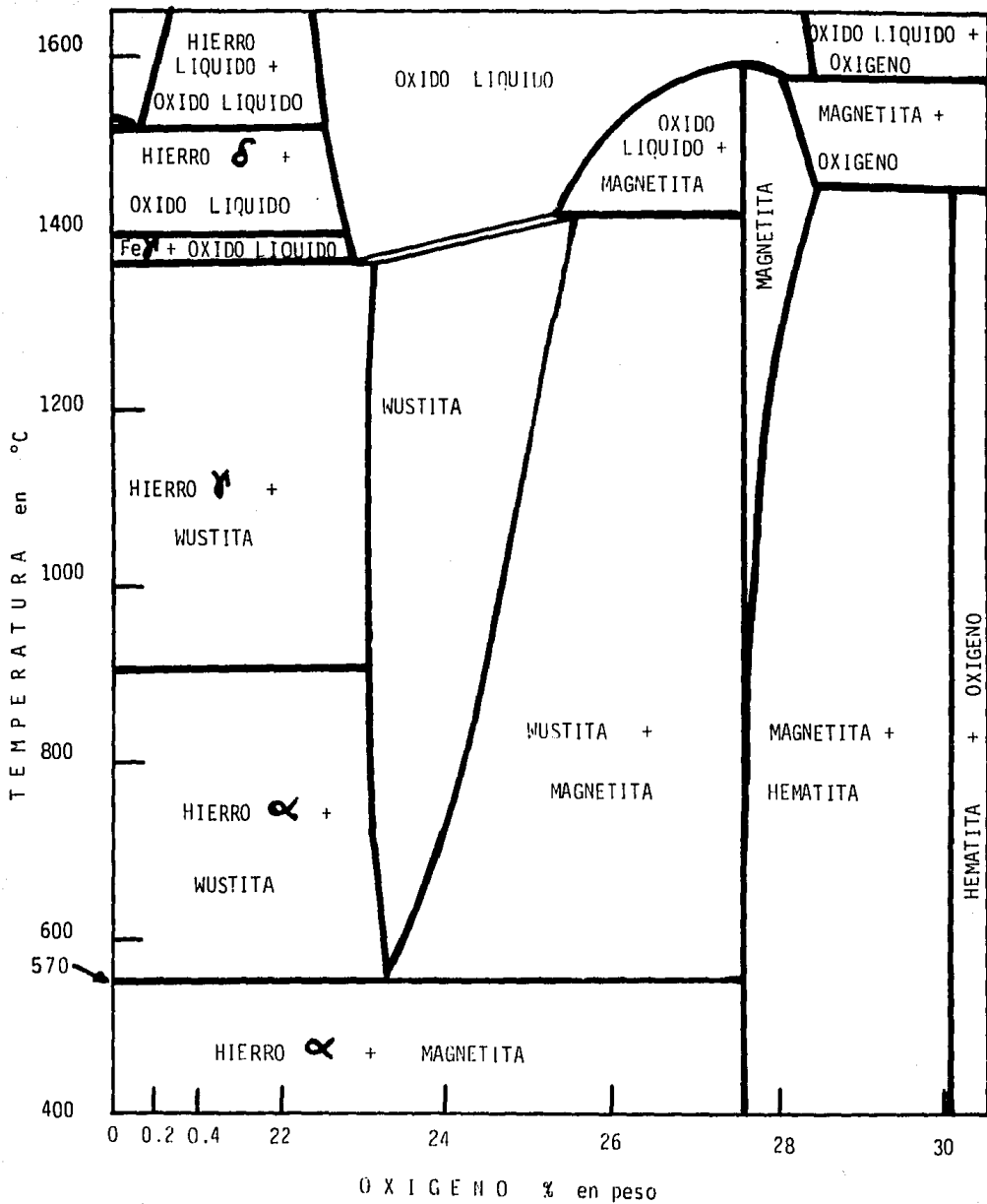


Fig.1. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO HIERRO-OXIGENO

## 1.2 ESTRUCTURA DE LOS OXIDOS DE HIERRO

Wustita ( $\text{FeO}$ ).- La wustita tiene la estructura del cloruro de sodio es decir oxígenos arreglados en una estructura cúbica de caras centradas, la cual contiene iones de hierro en todos los huecos octahédricos.

La existencia de la wustita estequiométrica es dudosa (Ref. 3 y 2) lo que realmente existe es una wustita deficiente en hierro ( $\text{Fe}_{1-y}\text{O}$ ). La existencia de esta wustita no estequiométrica no sería posible si no fuera por el hecho de que por cada  $\text{Fe}^{2+}$  faltante en la red existen dos  $\text{Fe}^{3+}$ . Estos iones de  $\text{Fe}^{3+}$  podrán acomodarse dentro de los huecos tetrahédricos que dejan los oxígenos al empaquetarse, quedando de esta manera un cierto número de huecos octahédricos vacíos. El subíndice "y" en la fórmula de la wustita, tiene un significado claro, simplemente representa la relación entre el número de posiciones octahédricas vacías y el número total disponible de esas posiciones.

Magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).- El sistema cristalino de la magnetita es del tipo de red cúbica de espínela inversa, los átomos de oxígeno se empaquetan compactamente formando una red cúbica de caras centradas, en la cual en un octavo de la celda unitaria se tiene cuatro oxígenos, cuatro huecos octahédricos y ocho tetrahédricos.

En estos huecos tendrán que acomodarse dos  $\text{Fe}^{3+}$  y un  $\text{Fe}^{2+}$ , el acomodo observado ha sido un  $\text{Fe}^{3+}$  y un  $\text{Fe}^{2+}$  en huecos octahédricos y un  $\text{Fe}^{3+}$  en posición tetrahédrica. (Ref. 3 y 2)

Hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).- La hematita tiene un sistema cristalino rombohédrico de tipo corundo, en este, la celda unitaria está formada por seis oxígenos empaquetados compactamente formando una celda hexagonal compacta la cual contiene seis huecos octahédricos, de los cuales cuatro están ocupados por los iones  $\text{Fe}^{3+}$ .

En forma general puede decirse que mientras que las estructuras de la wustita y magnetita son similares entre si, la de la hematita es bastante diferente (Ref. 3 y 2).

### 1.3 ADHERENCIA Y POROSIDAD DE LOS OXIDOS DE HIERRO

Si el hierro oxidado a altas temperaturas se enfría más o menos rápido se ocasionan grandes esfuerzos, ya sea entre las intercaras de óxidos, o bien en la interfase metal-óxido, debido a las diferencias de expansión y contracción térmica entre el metal y el óxido.

Peters y Engells (Ref. 4) investigaron la adherencia de la escama del metal, en aceros oxidados isotermicamente, enfriando las muestras posteriormente a temperatura ambiente, observaron que entre 800°C - 850°C. presentaban máxima adherencia, así mismo se estudio la adherencia a temperaturas bajas, encontrando que esta era menor. Como explicación proponene que ésto es debido, a que los óxidos formados a altas temperaturas presentan "flujo plástico" es decir que los óxidos disminuyen sus tensiones internas. También reportaron que mientras más se prolonge el tiempo de oxidación, aumenta el espesor del óxido, ocasionando menos adherencia del óxido al metal base. La adherencia puede ser aumentada también, debido a la oxidación interna de las impurezas presentes en le hierro, este efecto ha sido observado en mayor proporción en muestras de hierro puro en presencia de una atmósfera de vapor de agua (Ref. 4)

Las capas de óxido formadas en vapor de agua muestran una tendencia menor (que aquellas formadas en aire) a desarrollar defectos mecánicos, tales como fracturas y ampollas

(blisters). Cuando varios óxidos se forman, como en el aire, las tensiones internas aumentan, como resultado de la diferencia de densidades, del coeficiente de expansión entre el metal y los óxidos y diferencias en las estructuras cristalinas, causando más tendencia a fracturas y ampollas.

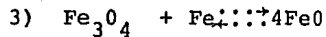
#### 1.4 OXIDACION DE HIERRO EN AIRE

La oxidación de hierro y sus aleaciones han sido muy estudiadas en vista de la importancia práctica que tienen.

Birchenall y colaboradores (Ref. 2), encontraron que la oxidación de hierro en aire sigue una ley parabólica entre 650°C. y 975°C., esta describe la rapidez de crecimiento de la capa wustita, bajo la condición especial de utilizar una presión parcial de oxígeno constante. Bénard y Gulbransen (Ref. Idem.) investigaron en particular la influencia de la orientación del cristal de hierro sobre la rapidez de oxidación. Las observaciones microscópicas mostraron que sobre un cristal de hierro oxidado a 850°C., bajo una presión de oxígeno de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  mm. de Hg., el número de núcleos de óxido formado por unidad de superficie y tiempo, es dependiente de la orientación del cristal. Según Gulbransen (Ref. 2 ) el curso de la oxidación puede ser dividido en cuatro reacciones, esta situación se muestra esquemáticamente en la figura 2. El diagrama (A) caracteriza la situación inicial de una superficie de hierro libre de óxido. La oxidación, la cual se lleva a cabo relativamente rápido a 850°C. produce una capa compacta de FeO de 100 Å de espesor diagrama (B). Los cristales de FeO de esta manera van creciendo bajo un arreglo cristalográfico definido durante las subsiguientes etapas de oxidación, diagrama C. El diagrama D, muestra unas protuberancias, que representan la aparición de la segunda capa, esta se forma debido a

que algunos cristales de FeO tienen un crecimiento diferente.

Las reacciones de descomposición de los óxidos mayores que el FeO estudiados por Gulbransen fueron:



Los resultados experimentales de Sato (Ref. 5) acerca de el sobrecrecimiento orientado de óxidos formados sobre hierro alfa a bajas temperaturas (250°C) en aire, mostraron características similares.

Bajo estas condiciones se produce una formación preferente de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre hierro alfa, esto fue determinado por difracción de rayos X, sin embargo debido a la similitud estructural del Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y del Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y de su mutua solubilidad, los argumentos anteriores no han sido bien comprendidos.

Si entre 900-1000°C, la presión de oxígeno se excede de 1 a 10 mm de Hg. se forma magnetita y hematita sobre la wustita de tal forma que la rapidez de oxidación global, empieza a ser controlada por la difusión.

Arriba de los 700°C. los espesores relativos de los tres óxidos, son independientes del tiempo, las relaciones son de aproximadamente 100/10/1 según Rahmel (Ref. 4.) o de acuerdo con Paidassi (Ref. 4) 100/5/1 estas casi siempre



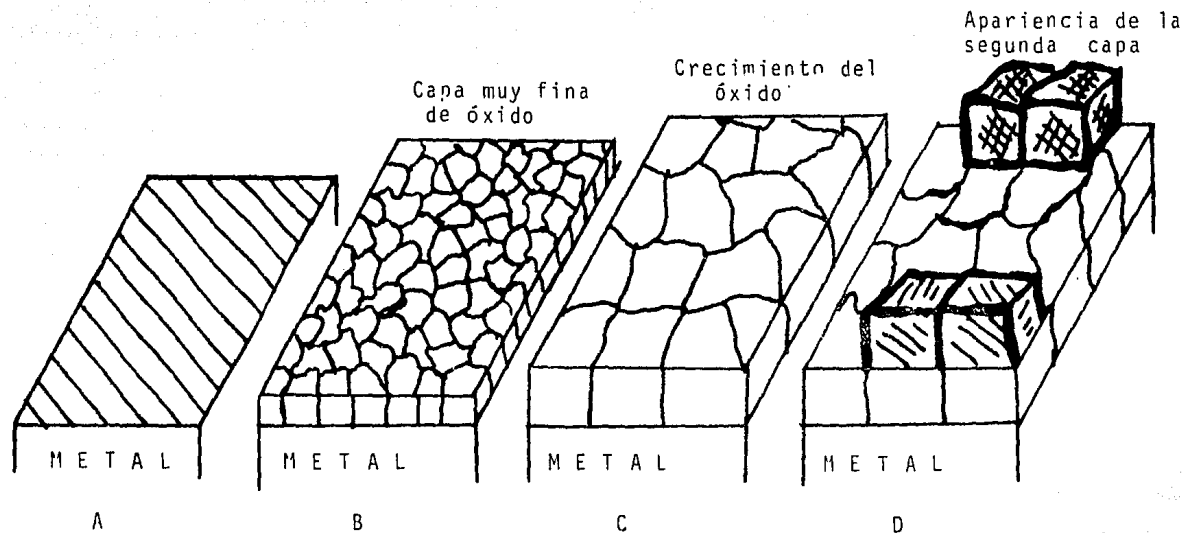


Fig.2. REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL CRECIMIENTO DE LA CAPA DE OXIDO SOBRE HIERRO TAL Y COMO FUERON OBTENIDAS POR GULBRANSEN. (Ref.2).

tienden hacer independientes de la temperatura.

Abajo de 570°C, la wustita desaparece completamente, debido a que por abajo de esta temperatura no es estable, sin embargo según reportó Gulbransen (Ref. Idem) podría continuar presente aún por abajo de los 400°C. en forma de una película muy delgada.

De tal forma que la rapidez global de oxidación del hierro en aire, dependerá de la rapidez de crecimiento del óxido  $Fe_3O_4$ , en estas condiciones el hierro oxidado por abajo de 570°C. estará cubierto solamente por una capa de magnetita

De esto podemos deducir que la oxidación de hierro en aire a altas temperaturas, es básicamente diferente de la oxidación a bajas temperaturas.

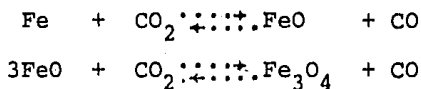
### 1.5 OXIDACION DE HIERRO EN MEZCLAS DE CO/CO<sub>2</sub>

El dióxido de carbono óxida al hierro comercialmente puro, ligeramente menos que el vapor de agua.

La cascarrilla formada en atmósferas de CO<sub>2</sub> es similar a la formada en atmósferas de vapor de agua, no muestra una visible tendencia a fracturarse o ampollarse durante el enfriamiento.

Se observa que durante un tiempo prolongado de exposición se forma predominantemente wustita (FeO) a temperaturas mayores de 570°C. (Ref. 6)

La figura 3 muestra el diagrama de estabilidad de los óxidos de hierro en atmósferas de CO<sub>2</sub>. El cual esta basado en las siguientes reacciones:



La wustita es estable por arriba de 570°C. y la magnetita es estable por abajo de los 570°C. Como se muestra en la figura 3.

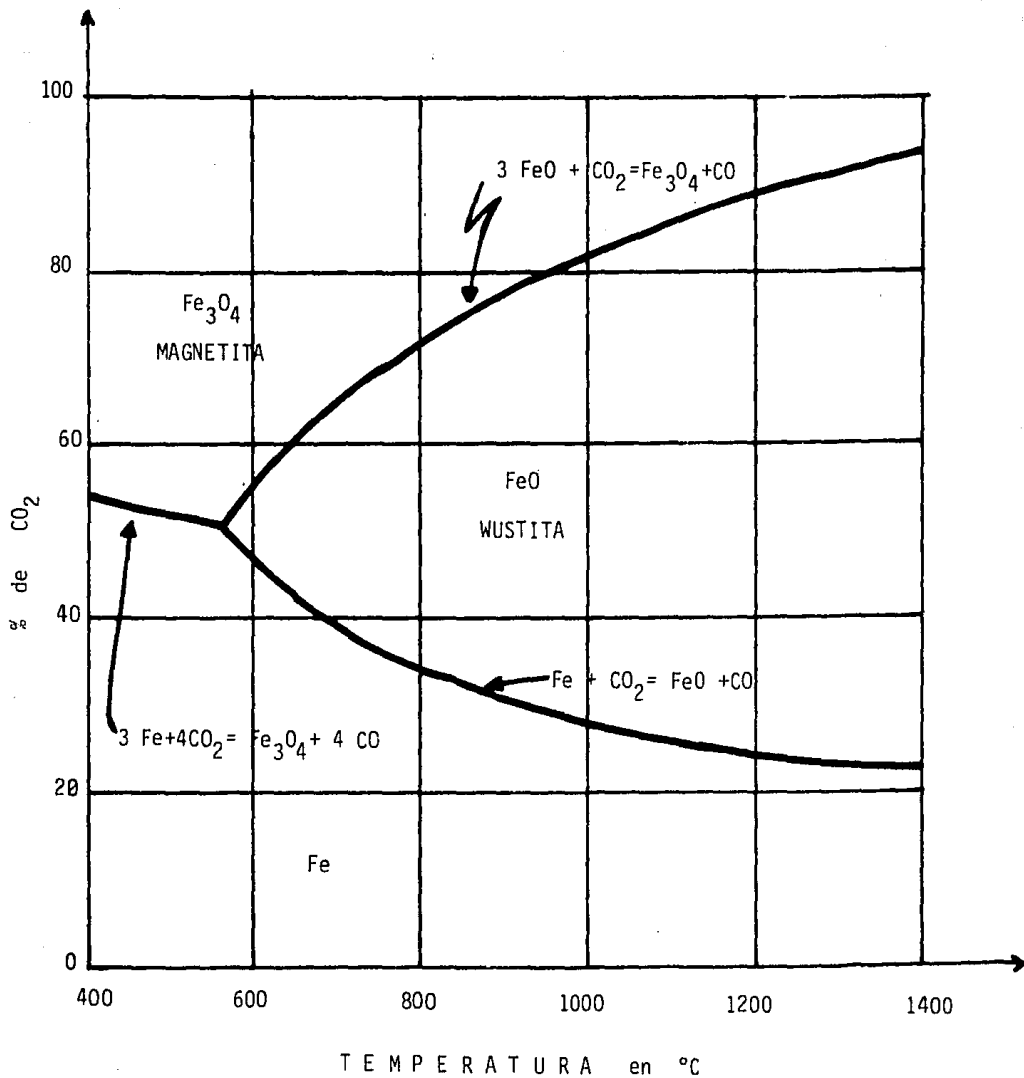


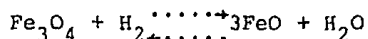
Fig. 3. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO PARA EL SISTEMA Fe-CO-CO<sub>2</sub>.

### 1.6 OXIDACION DE HIERRO EN MEZCLAS $H_2/H_2O$

A bajas temperaturas (25°C.) el  $Fe(OH)_2$  es el único producto de oxidación encontrado sobre hierro, cuando es atacado por el vapor de agua atmosférico, sin embargo algunas veces se forma  $Fe_3O_4$  cuando hay algo de aire presente.

A temperaturas mayores (60-300°C.) se forma solamente  $Fe_3O_4$ . Arriba de 700°C., se forma normalmente los tres óxidos, siendo el óxido principal el  $FeO$ , volviéndose menos predominante en el de 575-700°C. y desapareciendo por completo abajo de los 570°C.

Algunos investigadores (Ref. 4) han encontrado una capa consistente solamente de  $FeO$  por arriba de 700°C, otros (Ref. 4) reportan una alta concentración de ion ferroso en la cascarrilla formada. Por otro lado la energía libre de la reacción:



se vuelve negativa cercana a los 700°C., de esta manera la formación de la magnetita a temperaturas altas, empezará a depender en parte de las condiciones externas, en particular de la rapidez de flujo de vapor de agua.

El ataque del hierro por el vapor de agua ha sido reportado como más rápido que el ataque por aire en el intervalo (700-1000°C.) (Ref. 2) y (650-1050°C.) (Ref. 4). Esto es debido fundamentalmente a que el óxido principal a estas

temperaturas es el FeO, el cual contiene una alta concentración de defectos cristalinos, de tal manera que reduce el efecto protector de la magnetita.

Si se forma  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  directamente, el ataque del vapor de agua sería menos rápido que en aire.

Del análisis de las reacciones del hierro con vapor de agua, se puede establecer que abajo de  $570^\circ\text{C}$ . el óxido que se forma en contacto con el hierro es el  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , por arriba de  $570^\circ\text{C}$  el óxido estable es el FeO.

Con el objeto de poder predecir los posibles productos de la oxidación es conveniente representar graficamente los equilibrios.

La energía libre de formación de los óxidos están dadas por las reacciones siguientes:

- 1)  $6\text{FeO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4$  ;  $\Delta G = 149\,250 - 59.8 T$
- 2)  $\frac{3}{2}\text{Fe} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeO}$  ;  $\Delta G = 125\,700 - 30.6 T$
- 3)  $\frac{3}{2}\text{Fe} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Fe}_3\text{O}_4$  ;  $\Delta G = 131\,587 - 37.9 T$
- 4)  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$  ;  $\Delta G = 117\,800 + 26.2 T$

Usando los anteriores valores se puede calcular la  $\Delta G$  estandar para la reacción de oxidación.

- 1)  $6\text{FeO} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2$
- 2)  $2\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{FeO} + 2\text{H}_2$
- 3)  $\frac{3}{2}\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}_2$

Estas ecuaciones se encuentran representadas en el diagrama de la figura 4. En este puede verse que una atmósfera con un contenido de vapor de aproximadamente 22% oxidará al hierro formando una capa única de magnetita, en el intervalo de temperaturas de 570°C. y menores, y a partir de 570°C. hacia arriba se formará wustita y magnetita.

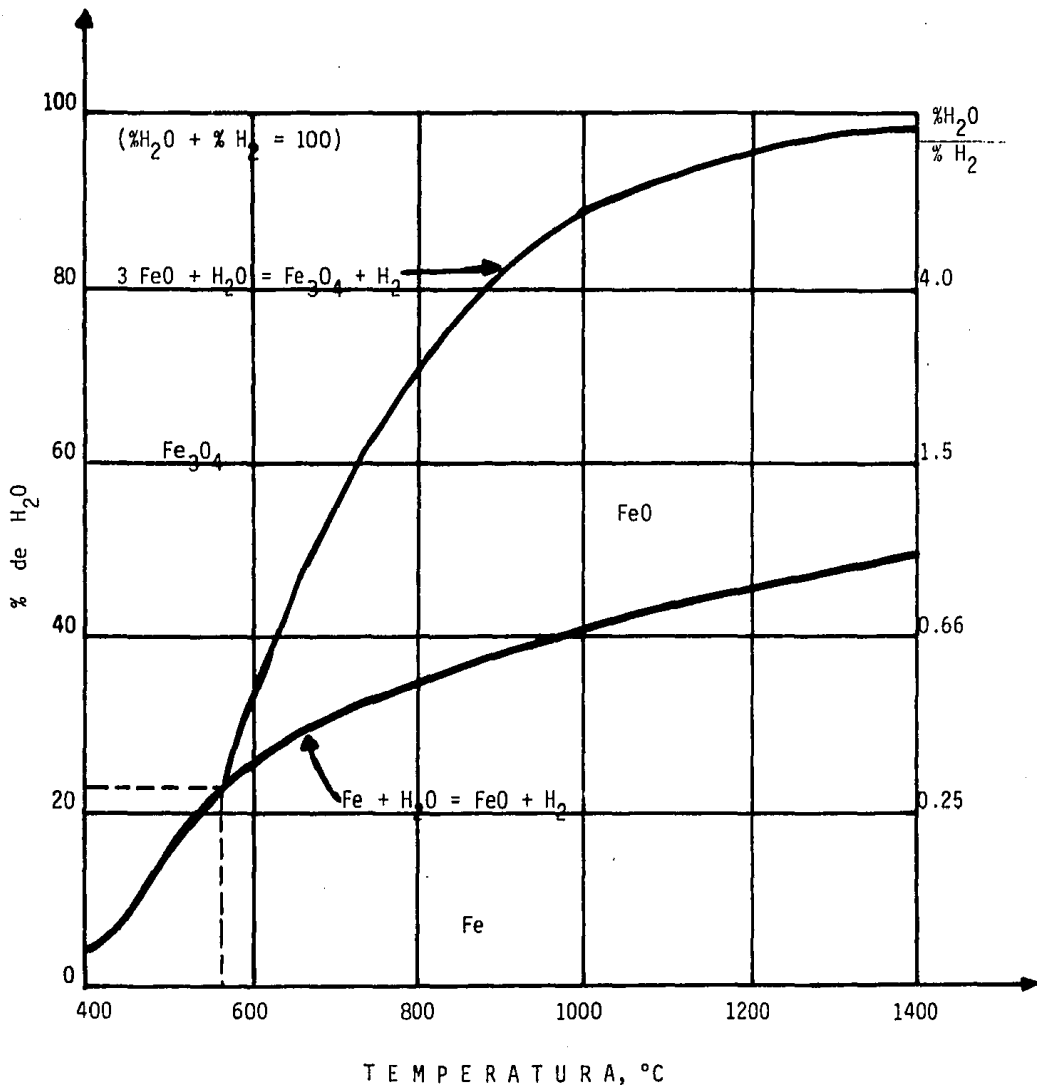


Fig. 4. DIAGRAMA DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA Fe-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.



### 1.7 OXIDACION DE HIERRO PURO EN MEZCLAS COMPLEJAS CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub> Y SO<sub>2</sub>

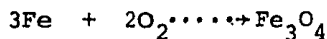
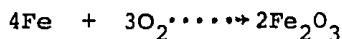
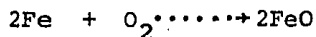
El hidrógeno reacciona con el dióxido de carbono para formar vapor de agua, el cual tiene una fuerte tendencia oxidante.

El porcentaje de vapor de agua que puede ser tolerado depende, del contenido de H<sub>2</sub>, del potencial de carbono y de la temperatura.

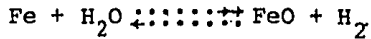
Para potenciales altos de carbono a temperaturas por arriba de 930°C., la concentración de vapor de agua debe reducirse a menos de 0.15% para que la atmósfera no sea oxidante.

Para potenciales bajos de carbono a temperaturas bajas próximas a los 760°C. o menos, la concentración puede ser de 3.5%, para que la atmósfera no sea oxidante.

Las reacciones por las cuales el hierro se óxida a elevadas temperaturas son:



Las cuales son irreversibles y no pueden ser controladas. Otras reacciones gas-metal, sin embargo son reversibles y pueden ser controladas y por lo tanto pueden ser empleadas con cierta ventaja.



El vapor de agua y el dióxido de carbono son gases oxidantes y el hidrógeno y monóxido de carbono son gases reductores. Con un control apropiado de estas reacciones se producirán atmósferas oxidantes, neutras o reductoras.

Las reacciones opuestas pueden controlarse de acuerdo con la reacción:



Los gases que entran en la reacción anterior, reaccionarán con la superficie del hierro causando oxidación o reducción, dependiendo de las condiciones de equilibrio correspondientes a la temperatura y composición de 1 sistema.

### SO<sub>2</sub>-

Los gases sulfurosos resultan primeramente de la presencia de compuestos de azufre en los combustibles industriales. En general, los combustibles gaseosos pueden contener trazas de azufre. La cantidad presente en los combustibles líquidos varía de acuerdo con la localización de la cual se encuentre la industria. Los combustibles sólidos usualmente contienen altos porcentajes de azufre, otra fuente posible de sulfuros, son los ingredientes sulfurosos presentes en el refractario del horno.

Cuando el  $\text{SO}_2$  esta presente en atmósferas reductoras, generalmente se encuentra o reacciona para formar sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ )



La reacción de oxidación del hierro (Ref. 7y8). Con el  $\text{SO}_2$  fue estudiado en el rango de  $500 - 885^\circ\text{C}$ ., utilizando metalografía óptica, rayos-X, difracción de polvos y microscopía electrónica sobre la morfología de la capa formada.

La escama en general consiste de una mezcla de óxidos de hierro y pirrotita cuando el hierro es reaccionado a bajas temperaturas y a altas temperaturas predomina una estructura duplex consistente de wustita y pirrotita.

## 1.8 CORROSIVIDAD ATMOSFERICA

En ausencia de humedad, el hierro expuesto a la atmósfera se corroe muy lentamente. Por ejemplo, partes de acero o hierro - abandonadas en el desierto permanecen brillantes y libres de-- manchas por periodos largos de tiempo. El proceso de corrosión no puede proceder si no hay un electrólito; por lo tanto en -- climas muy secos, la formación de herrumbre sobre la super-- ficie metalica es practicamente insignificante, incluso en climas extremadamente fríos sucede lo mismo, debido a que el hielo es un conductor electrolítico muy pobre.

La incidencia de la corrosión por la atmósfera depende, no sola-- mente de la humedad en el aire, sino también del contenido de polvo e impurezas gaseosas, las cuales favorecen la condensación de la humedad sobre la superficie metalica.

Las atmósferas varían marcadamente de una región a otra, por ejem-- plo , cerca de las costas, el aire tiene gran cantidad de agua salada, en particular NaCl. En zonas industriales, se detecta una cantidad apreciable de SO<sub>2</sub> el cual se transforma en ácido sulfúrico.

Debido a la marcada diferencia en corrosividad, se ha hecho con-- veniente clasificar a las atmósferas en tipos. Los principales son: Marina, industrail, tropical, urbana y rural. A su vez estas son subdivididas en húmedas y secas.

Se reconoce en general, que la herrumbre formada sobre la su-- perficie metalica tiende a ser compacta y adherente, con carac--

teriscas protectoras; de esta forma la rapidez de corrosión --  
decrece con el tiempo.

Los factores específicos que influyen en la corrosividad de una  
atmósfera son el contenido de polvo, gases y humedad.

El polvo es el primer contaminante de muchas de las atmósferas  
en promedio una atmósfera urbana contiene cerca de  $2 \text{ mg/m}^3$  , -  
una atmósfera industrial contiene  $1000 \text{ mg/m}^3$  o más.

En contacto con la superficie metálica, este polvo influye en  
la rapidez de corrosión de una manera significativa. Las atmós-  
feras industriales llevan en suspensión partículas de carbono o  
sus compuestos, óxidos metálicos,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  y otras sales.

Estas sustancias se combinan con la humedad, iniciándose la --  
corrosión por formación de celdas galvánicas o de aereación di-  
ferencial, si algunas de estas sustancias son hidrocópicas for-  
marán un electrólito sobre la superficie. Por lo tanto una at-  
mósfera libre de polvo será menos corrosiva que una con gran -  
cantidad.

El constituyente más importante y corrosivo de una atmósfera -  
industrial es el  $\text{SO}_2$ , el cual se origina por la combustión de  
aceites o gasolinas. La razón de esto se debe a que con la hú-  
medad forma ácido sulfúrico, este es absorbido por la herrum--  
bre llegando hasta la superficie del metal, y por lo tanto ---  
acelerando la corrosión.

Con respecto a la humedad , se ha encontrado experimentalmente  
que la humedad relativa para el inicio de la corrosión en hie-  
rro y sus aleaciones cae generalmente entre un 50% a 70%.

En el caso de metales pasivados, la corrosión atmosférica tiende a ser más uniforme y con menos tendencia a producir corrosión por picado.

## CAPITULO II

TECNICA EXPERIMENTAL

Para determinar las características protectoras que pudiera -- ofrecer la magnetita al hierro, cuando este es expuesto al medio ambiente. Fue necesario primero establecer las condiciones bajo las cuales se formaría unicamente magnetita crecida sobre un sustrato de hierro puro, en una atmósfera de  $H_2-H_2O$ , condiciones que fueron expuestas en la sección 1.6 del capítulo I.

De ella se establece aproximadamente las condiciones de formación de la capa, específicamente la temperatura y la composición de la atmósfera que tuviera propiedades oxidantes sobre el hierro. De la figura 4 sección 1.6 se puede ver claramente que para tener una atmósfera oxidante es necesario un porcentaje de aproximadamente 22 % de  $H_2O$  cuando se reacciona a una temperatura de 570 °C, tales condiciones producirán la formación de una capa única de magnetita sobre el hierro.

Los detalles de producción y control de la atmósfera se dan en las secciones 2.3 y 2.4 respectivamente.

Para producir una capa de magnetita de espesor constante y de buena adherencia en todos los especímenes que serían expuestos a la intemperie, se realizaron pruebas preliminares en las cuales se vario el tiempo de oxidación en la atmósfera de  $H_2-H_2O$ . El procedimiento utilizado en estas pruebas consistio, en suspender la muestra de hierro por medio de una varrilla de cuarzo la cual a su vez se encuentra sujeta a la termobalanza, todo el conjunto es introducido en la camara de reacción a la cual se

hacer llegar la atmósfera oxidante. Posteriormente el horno que previamente se encuentra a la temperatura de 560 °C es llevado por medio de un juego de poleas hasta la cámara de reacción, en ese instante se debe empezar a tomar el tiempo de oxidación. La temperatura utilizada en esta investigación fue de 560 °C - y se consideró como parámetro constante durante todos los experimentos.

Conviene aclarar que el uso de la termobalanza, fue solamente como un medio que facilitó la suspensión de las muestras en la cámara de reacción. No se utilizó para seguir la ganancia de peso de las muestras durante la oxidación.

Las características y medidas de los espesores de capa obtenidos fueron determinados por metalografía óptica. Las conclusiones de las pruebas preliminares se dan en la sección 2.6.

Una vez establecidas las características iniciales (espesor y adherencia) de la capa de magnetita, se procedió a la elaboración en serie de muestras, las cuales serían utilizadas para las pruebas de exposición al medio ambiente.

Para las pruebas de exposición a la intemperie se seleccionó una zona localizada en el norte de la ciudad de México, perteneciente al municipio de Tlalneantla, Edo de México, la cual se considera ambientalmente agresiva, debido al alto grado de contaminación causado por la concentración industrial existente. Los especímenes así producidos fueron expuestos a la intemperie durante los meses de mayo, junio, julio y agosto. Durante estos meses las condiciones ambientales fueron variables observándose



que durante los dos primeros meses las lluvias fueron más frecuentes, en consecuencia los especímenes expuestos durante -- estos meses permanecieron bajo la influencia de estas.

Los datos de las condiciones climatológicas de esta zona, fueron obtenidos del Servicio Meteorológico Nacional de la Secretaría de Agricultura y Recursos Hidráulicos. (Ref.24).

La información fue tomada de estaciones climatológicas cercanas a la zona en donde fueron expuestas las muestras :

Mes	Temperatura °C		% Humedad Relativa			Precipitación (mm)
	Max	Min	Max	Min	Med.	
MAYO	25.3	7.3	96	38	67	76
JUNIO	24.3	10.9	98	39	68	58.1
JULIO	25	8	93	34	63	45.1
AGOSTO	24.5	8.3	82	43	62	42.3

Para exponer las muestras a la intemperie fue necesario diseñar un dispositivo adecuado de sujeción, para tal efecto se -- utilizo solera de acero con la cual se construyó un banco rectangular de 80 x 40 cm x 40 cm de altura. para la suspensión de las muestras en el banco, se utilizo material inerte tal -- como hilo nylon. Todo el conjunto, banco y muestras fueron colocados en la parte superior de un edificio libre de cualquier cubierta, esto es a cielo abierto.

Los tiempos de exposición al medio ambiente utilizados en esta investigación fueron de 5 a 60 días. La exposición de las mues

tras se hizo por duplicado, es decir se retiraron dos muestras con el mismo tiempo de exposición, con el objeto de analizar - en una de ellas los productos de la corrosión y en la otra para estudiar las características protectoras que ofrecía la capa - de magnetita al sustrato de hierro.

Las técnicas desarrolladas para el análisis de los productos de corrosión fue difracción de rayos X. Mientras que para determinar la protección que ofrecía la capa de magnetita, se utilizaron tres técnicas diferentes. Microscopía electrónica de barrido, microscopía estereográfica y microscopía óptica.

Los aspectos estudiados fueron:

Morfología superficial de la capa de magnetita y de los productos de la corrosión, espesor final de capa y adherencia de la misma, finalmente, detalles internos del sustrato de hierro.

## 2.1 DESCRIPCION DEL EQUIPO

Algunas de las partes del equipo utilizado en esta investigación fueron construidas en el laboratorio del Departamento de Metalurgia de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

- I.- Horno vertical tubular a base de resistencias de alambre de Platino, con programador lineal de temperatura; temperatura máxima alcanzable 1500 °C.
- II.- Sistema de control de la atmósfera, constituida de tuberías de virio Pirex con cinco llaves de paso. Todo el sistema fue cubierto con una cinta de Teflón encima de la cual se enrolló alambre de Kantal, y nuevamente cubierto con cinta de teflón.
- III.- Termobalanza " SARTORIUS" Mod. 4410, con indicador digital de peso capaz de detectar cambios de peso del orden de  $10^{-6}$  g en una muestra de 25 g.
- IV.- Cámara de reacción, hecha de cuarzo en su totalidad. Consta de tres partes principales, las cuales se han designado como inferior, intermedia y superior. En la inferior se coloca la muestra y por medio de un tubo muy delgado se hace llegar la atmósfera hasta la muestra. Intermedia, se puede considerar como un cuerpo de paso, constituida únicamente por dos piezas de cuarzo.

en las cuales se localizan las salidas de la atmósfera al medio ambiente.

Superior, se considera como un cuerpo de sostén y sujeción para las anterior partes.

La intermedia fue cubierta con cinta de teflón y se le enrolló alambre de Kantal.

De las secciones que componen el reactor, la única que entra al horno es la inferior.

V.- Baño termóstático "COLORA", provisto de bomba de circulación y control de temperatura  $\pm 0.10$  °C.

## 2.2 E S P E C I M E N E S

### Material

Los experimentos fueron llevados a cabo sobre hierro puro, laminado y recocido en atmósfera inerte. Marca: Marz Iron.

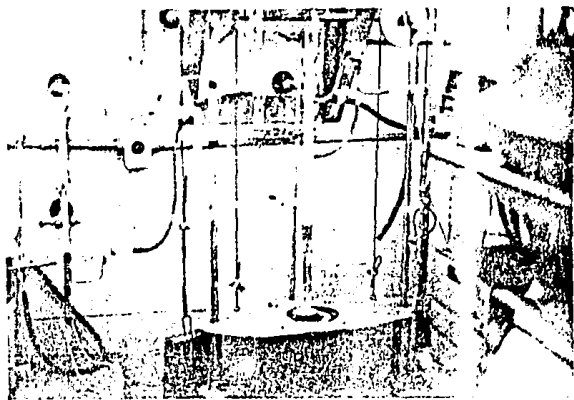
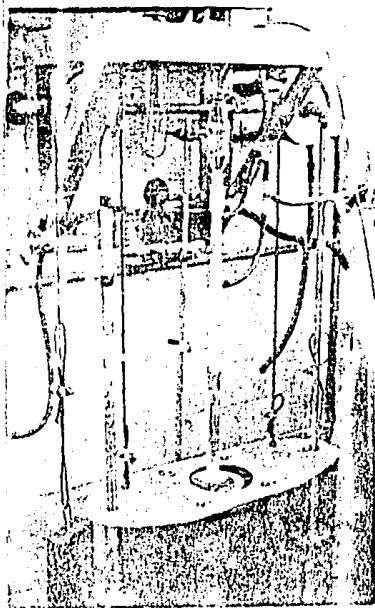
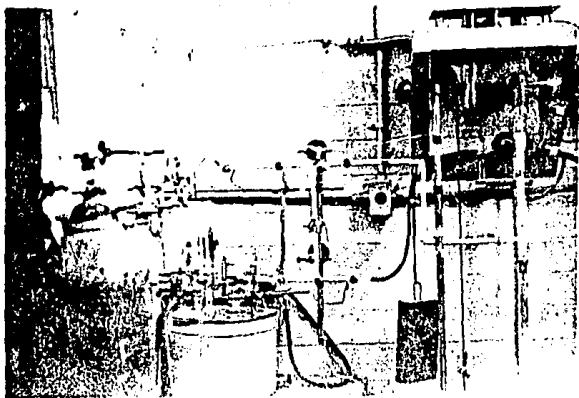
### Dimensiones

Las muestras utilizadas tienen una dimensión de 1.5 cm. de largo por 7 mm de ancho y 0.5 mm de espesor.

### Análisis

Análisis espectrográfico del hierro proporcionado por la (Casa Comercial - Materials Research Corporation), es el siguiente en partes por millón.

Carbono	12	Fósforo	0.70
Oxígeno	60	Azufre	2.60
Hidrógeno	1	Silicio	0.10
Nitrógeno	10	Cromo	1.60
Aluminio	0.10	Níquel	0.10



EQUIPO UTILIZADO EN LA INVESTIGACION

### 2.3 PRODUCCION DE LA ATMOSFERA H<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O

Para la producción de la atmósfera, se utilizó un baño termostático en el cual se hallaba introducido un burbujeador - que contenía agua destilada, en la salida superior fue acoplado con el sistema de control de la atmósfera y por la entrada inferior a un tanque de hidrógeno.

Utilizando una temperatura de 70 °C se producía vapor de agua dentro del burbujeador, este vapor así obtenido es llevado por el hidrógeno hasta la cámara de reacción en donde se encuentra la muestra. La presión de hidrógeno establecida fue de 20 Lb/in<sup>2</sup> manteniéndose constante durante todos los experimentos.

La composición de la atmósfera así producida era de aproximadamente un 22 % de vapor de agua, porcentaje que también - puede ser determinado con la ayuda de la grafica 4 sección 1.6.

En la figura 5 se muestra en forma diagramática todo el sistema para la producción de la atmósfera oxidante, así como también el sistema de control.

- 1.- TANQUE DE ARGON
- 2.- TANQUE DE ARGON, PARA EL LAVADO DE LA TUBERIA Y DEL REACTOR
- 3.- TANQUE DE HIDROGENO
- 4.- BAÑO TERMOSTATICO "COLORA"
- 5.- BURBUJEADOR
- 6.- TERMOBALANZA "SARTORIUS" Mod. 4410
- 7.- ENTRADA DE ARGON, PARA PROTECCION DE LA TERMOBALANZA
- 8.- TRAMPA - 1
- 9.- REACTOR O CÁMARA DE REACCION
- 10.- SALIDAS AL MEDIO AMBIENTE, PARA ARGON Y ATMOSFERA OXIDANTE
- 11.- TRAMPA - 2
- 12.- HORNO
- 13.- TERMOPARES
- 14.- CONTROLADOR DEL HORNO

F I G U R A 5



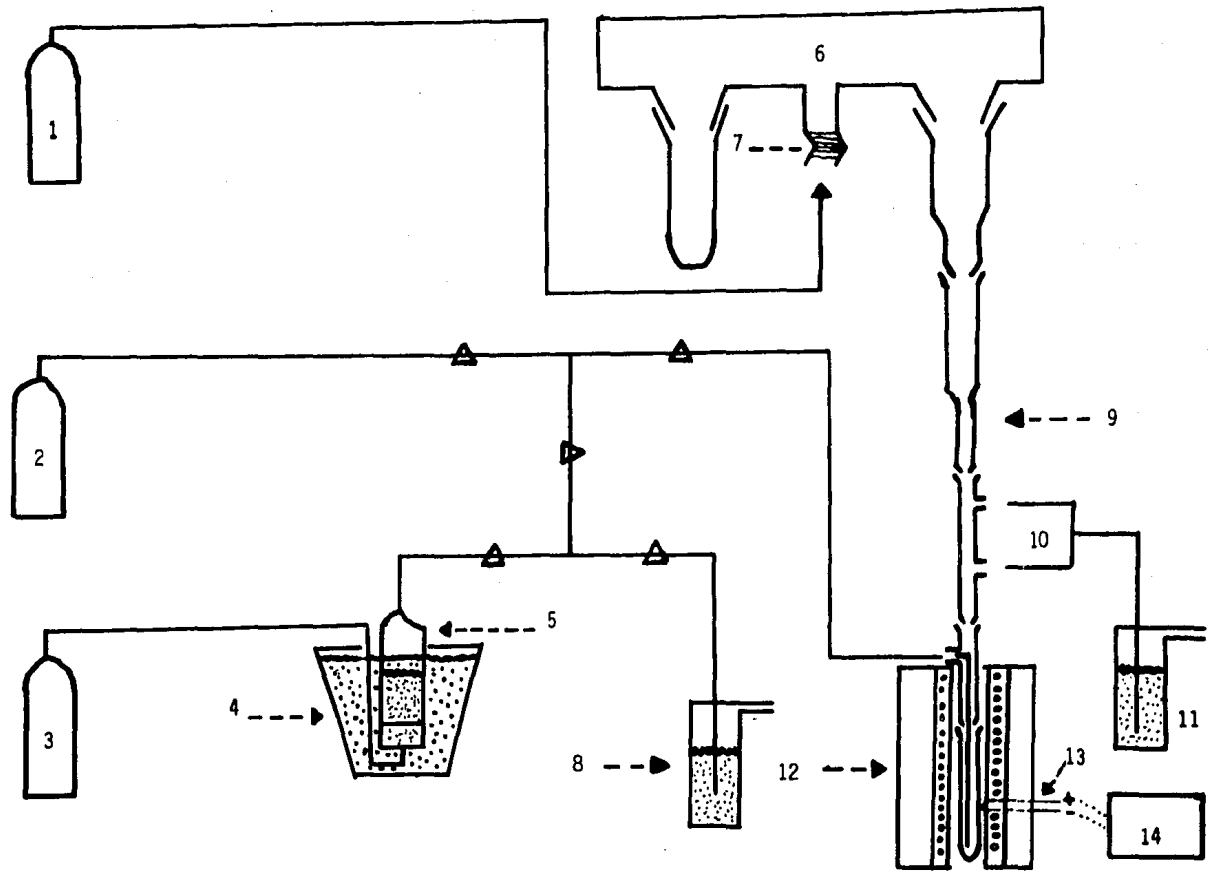


Fig. 5. DIAGRAMA DEL EQUIPO UTILIZADO EN LA INVESTIGACION

## 2.4 CONTROL DE LA ATMOSFERA

En el control de la atmósfera, se cuidaron dos aspectos esenciales:

- I.- Evitar la condensación del vapor de agua a lo largo de la tubería y en las partes intermedia y superior del reactor o cámara de reacción.
- II.- Evitar que la atmósfera se condensara dentro de la balanza y dañara el equipo electrónico de la termobalanza. (Ref. 9)

Para prevenir la condensación del vapor en la tubería, fue necesario calentarla en forma externa se utilizó una resistencia de alambre de Kantal enrollada a lo largo de toda la tubería, figura 6. Cubierta con una cinta de teflón. La temperatura utilizada fue de 70°C. igual a la del baño Termóstático.

Para prevenir la condensación en las partes intermedia y superior del reactor se utilizó el mismo procedimiento. La razón por la cual se ha aislado el reactor, es que una vez que la atmósfera sale de la parte inferior del reactor y asciende hacia la parte intermedia, se encuentra con una temperatura cada vez menor incluso inferior a los 70°C. esto provoca una condensación muy intensa, las gotas de agua así formadas resbalan por la pared del reactor llegando a tocar a la muestra y consecuentemente podrían producir un desprendimiento de la capa de óxido formada.

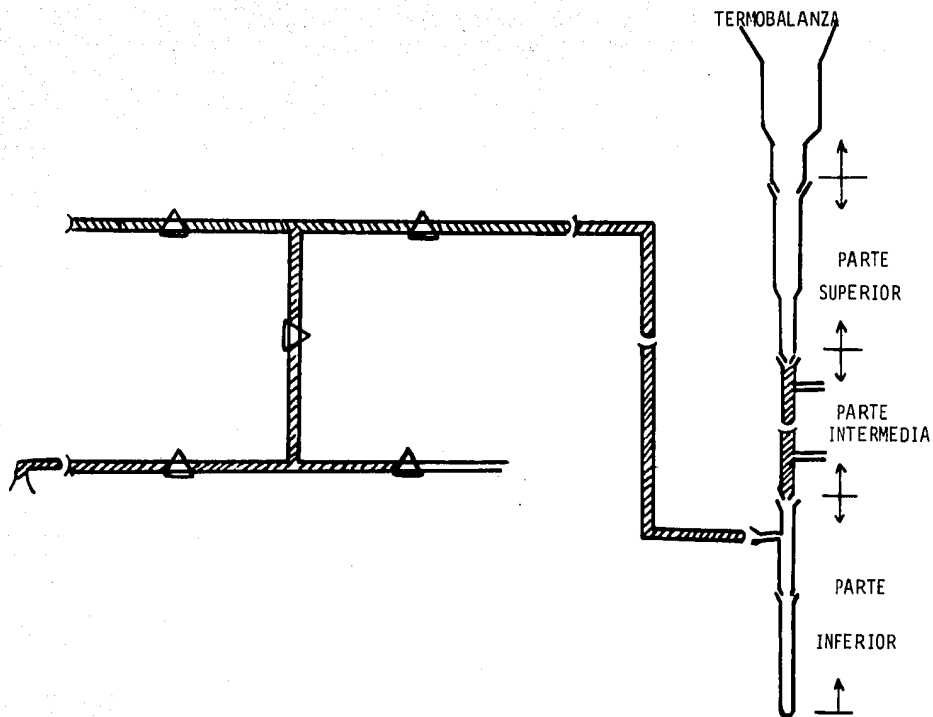


Fig.6. DIAGRAMA DONDE SE MUESTRAN, LAS PARTES DEL SISTEMA DE TUBERIAS QUE FUERON AISLADAS PARA EVITAR LA CONDENSACION (ZONAS RAYADAS).

Para proteger el sistema electrónico de la termobalanza de los gases calientes o de una posible condensación del vapor dentro del sistema, se introdujo por la parte superior del reactor, una corriente de argón. (Ref. 9). De esta forma además de proteger al sistema electrónico se fuerza a la atmósfera a salir por la parte intermedia que es donde se encuentran localizadas las salidas al medio ambiente. Con referencia a la figura 7, en la cual se muestra el sistema de tuberías utilizada en esta investigación. El procedimiento de control de la atmósfera se estableció de la siguiente manera:

I.- Antes de introducir la atmósfera de  $H_2 - H_2O$  al sistema, debe efectuarse un lavado que consiste en hacer pasar una corriente de argón a través de la tubería y del reactor, para tal fin, se abren las llaves de paso 1,2,3 y 5 manteniendo cerrada la llave 4. Para verificar que el gas argón esta pasando a través del sistema, fueron colocadas dos trampas, una antes de llegar al reactor (8) y la otra después de la parte inferior del reactor, esto es colocada a la salida de la parte intermedia (II). El flujo de argón se mantuvo por 5 minutos después de lo cual se cierra el tanque de argón.

II.- Para permitir la entrada de la atmósfera hacia el sistema de tuberías y posteriormente al reactor, se cierran las llaves 1 y 3 abriéndose la llave 4, se procede a enviar una corriente de hidrógeno que al pasar por el burbujeador se satura de vapor de agua, inicialmente la atmósfera no llegará al reactor puesto que la llave 3 se debe encontrar cerrada, la finalidad de este procedimiento es asegurarse que la atmósfera esta pasando por las llaves 4 y 5, debe observarse un burbujeo en la trampa (8), que da salida al medio ambiente.

III.- Una vez regulado el flujo de hidrógeno se abre la llave 3 y se cierra la 5, esto permite que la atmósfera llegue hasta donde se encuentra la muestra (parte inferior del reactor) después de pocos minutos se deberá observar un burbujeo en la trampa de salida al medio ambiente (II), en este momento se procede a introducir una corriente de argón por la parte superior del reactor, para ello se abre el tanque de argón (I), de esta forma se evita que la atmósfera pudiera llegar al sistema electrónico de la balanza.

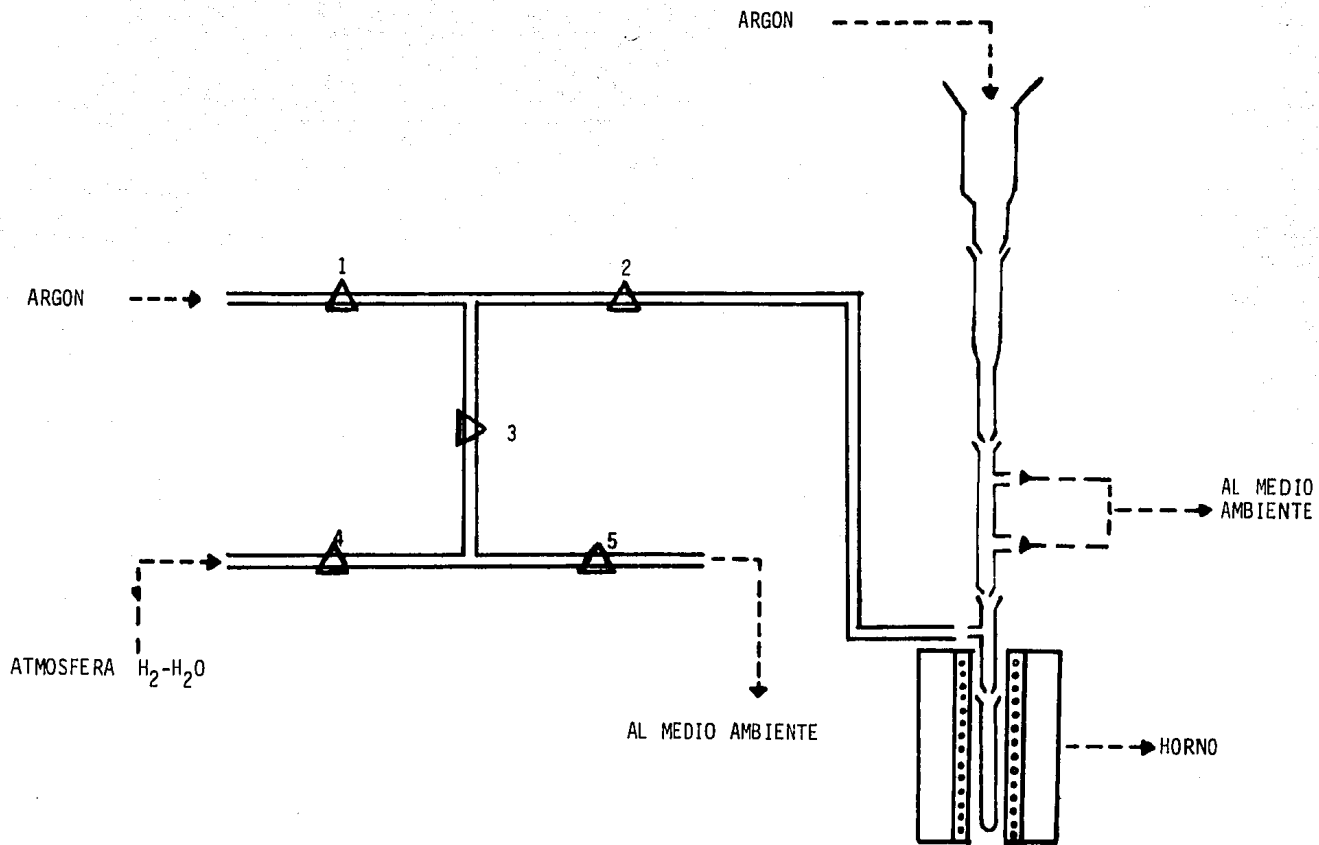


Fig.7. SISTEMA DE CONTROL PARA LA ATMOSFERA H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

## 2.5 TIEMPO DE OXIDACION EN LA ATMOSFERA $H_2$ - $H_2O$

Con las condiciones anteriormente descrita se procedió a determinar el espesor óptimo de capa, que debería utilizarse para las pruebas de exposición a la intemperie.

Para este fin se realizaron pruebas preliminares, variando el tiempo de oxidación.

Los tiempos utilizados en esta parte van desde 2 a 8 horas. Los espesores obtenidos isotérmicamente en función del tiempo de oxidación, se muestran en la gráfica 8. en ella se observa que el crecimiento de la magnetita sigue una ley de tipo parabólico.

La tabla I muestra los resultados obtenidos en las pruebas preliminares que sirvieron de base para la elección del espesor de capa a utilizar en las pruebas a la intemperie.

## 2.6 CONCLUSIONES DE LAS PRUEBAS PRELIMINARES

- I.- El espesor de capa de magnetita más conveniente se consideró igual a 0.010 mm.
- II.- El tiempo de exposición a la atmósfera de  $H_2-H_2O$  determinado en estas pruebas y que produce el espesor antes mencionado fue de cinco horas y media (5.5 Hrs)
- III.- Con el espesor de 0.010 mm. se obtiene una capa de magnetita que presenta buena adherencia al metal.  
Fotomicrografía 8.
- IV.- De acuerdo con los resultados obtenidos de las pruebas preliminares se determinó que, a medida que el tiempo de exposición va en aumento se producen capas de mayor espesor, observándose que la adherencia no es buena, llegándose incluso a obtener capas agrietadas. Fotomicrografía 6.
- V.- Con tiempos de exposición menores al seleccionado se obtienen capas de menor espesor que presentan mala adherencia, pero que sin embargo no presentan una tendencia a fracturarse. Fotomicrografía 1.
- VI.- Un tiempo de exposición mayor a 7 horas, provoca la aparición de una capa delgada de  $Fe_2O_3$  cuyo crecimiento es paralelo a la capa de magnetita, la adherencia entre ambos óxidos es buena, no así entre el óxido  $Fe_3O_4$  y el metal. Fotomicrografía 7.



La figura 8, muestra la cinética de crecimiento de la capa de magnetita determinada en esta investigación. En ella se observa que el crecimiento sigue una ley parabólica (Ref. 4).

Tomando en cuenta todo lo anterior se procedió a la continuación de las pruebas a la intemperie, para ello se produjeron en serie muestras con un espesor constante de capa, bajo las condiciones anteriormente descritas y que son enumeradas a continuación.

Temperatura de reacción en la atmósfera $H_2-H_2O$	=	560°C.
Temperatura del baño termóstático	=	70°C.
Tiempo de exposición a la atmósfera	=	5.5 hr.
Presión de hidrógeno en el cilindro	=	20 Lb/in <sup>2</sup>
Espesor de capa de magnetita	=	0.010 mm
Número de muestras por experimento	=	2

Se realizaron 20 pruebas en total, cada dos pruebas se comprobaba por técnicas metalográficas el espesor de capa.

El número total de muestras producidas bajo estas condiciones fue de 40, las cuales fueron expuestas a la intemperie.

## T A B L A I

RESULTADOS PRELIMINARES PARA LA DETERMINACION  
DE LAS CONDICIONES EXPERIMENTALES OPTIMAS

Corrida	No. Pruebas	# Muestras Por Prueba	Exposición (horas)	Espesor Promedio (mm)	OBSERVACIONES
1	2	2	2	0.0032	Capa de magnetita muy delgada poco adherente al metal, no se observa fracturada. Fotomicrografía No. 1
2	2	2	3	0.00533	Capa poco adherente al metal no se observa fracturada. Fotomicrografía No. 2
3	2	2	4	0.00553	La capa presente buena adherencia al metal, no se observa fracturada. Fotomicrografía No. 3
4	2	2	5	0.0066	La capa presenta mejor adherencia al metal que la anterior, no se observa fracturada. Fotomicrografía No. 4
5	2	2	6	0.0136	Se observa una adherencia pobre al metal y presenta algunas zonas con fractura Fotomicrografía No. 5
6	2	2	7	0.0216	Capa muy gruesa de magnetita poco adherente al metal con algunas zonas mostrando fractura. Fotomicrografía No. 6
7	2	2	8	no determinado.	Capa muy gruesa de magnetita cubierta por una delgada capa de $Fe_2O_3$ Fotomicrografía No.... 7
8	2	2	5.5	0.010	Se observa buena adherencia al metal, no presenta fracturas. Espesor utilizado para las pruebas de exposición a la intemperie. Fotoicrografía No. 8

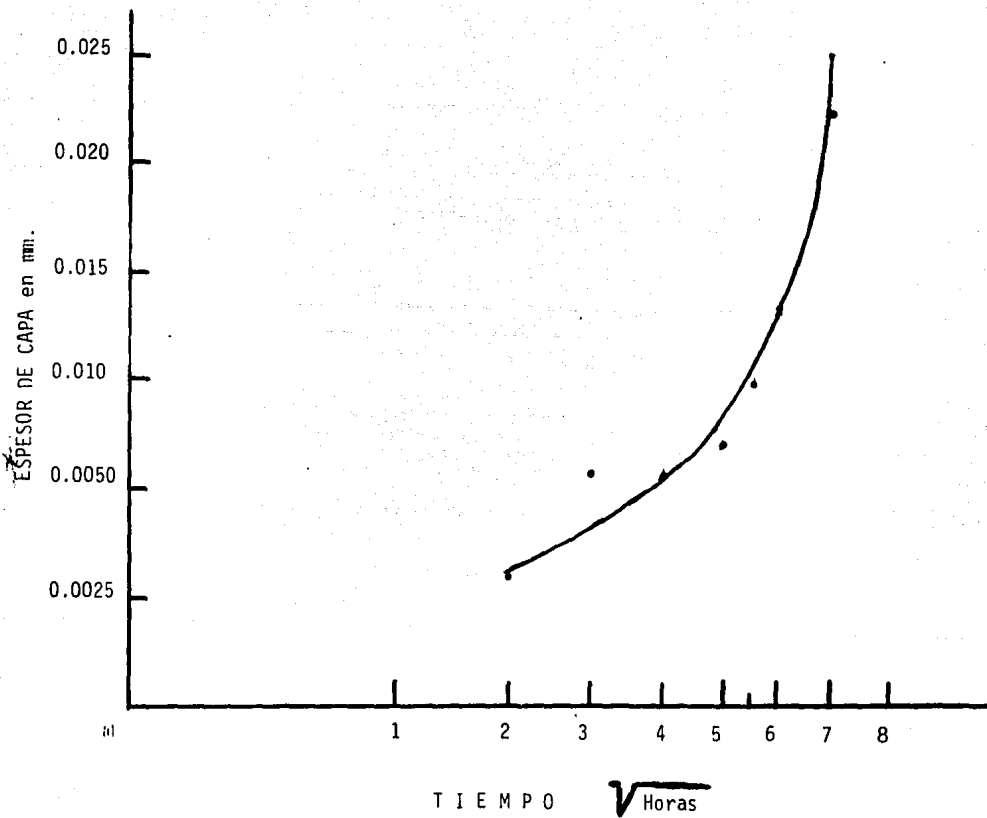


Fig.8. CRECIMIENTO PARABOLICO DE LA MAGNETITA, OBTENIDO EN ESTA INVESTIGACION ISOTERMICAMENTE A 560°C.

## 2.7 PREPARACION DE ESPECIMENES PARA EXAMEN METALOGRAFICO

Las técnicas aquí utilizadas fueron desarrolladas tanto para las muestras obtenidas en las pruebas preliminares, como también para las muestras utilizadas en las pruebas de exposición a la intemperie.

Las técnicas metalográficas utilizadas para el examen fueron basicamente tres. Microscopia óptica, microscopia estereográfica y microscopia electrónica de barrido (SEM).

### a.- Microscopia óptica

Las muestras a ser examinadas por esta técnica, fueron montadas en resina autofraguable (Araldite AY 105) y catalizador (AY 956) en proporción de tres a uno. Obteniéndose de esta manera una pastilla de 3.2 cm. de diámetro por 2 cm. de altura.

Desbaste.- Para el desbastado de las muestras se utilizó lija grado 600 (la más fina), con el objeto de evitar posibles desprendimientos de la capa durante esta operación.

Pulido fino.- Una vez desbastadas en papel abrasivo 600, se pulieron las muestras en paños finos (Micro-cloth) utilizando como abrasivo pasta de diamante de tres diferentes grados. ( $6 \mu$ ,  $1 \mu$ ,  $1/4 \mu$  ).

Ataque de las muestras.- Se utilizó como reactivo de ataque una solución de alcohol metílico y ácido nítrico al 2% (Nital 2).

Observación.- Se utilizó un microscopio "Olimpus" triocular, al cual se le adaptó una cámara fotográfica, la película empleada fue Panatomic ASA 32.

b.- Microscopia estereográfica

Mediante esta técnica solo es posible observar la superficie del espécimen, a diferencia de la anterior en la cual se logra ver la microestructura.

En estereográfica los aumentos son considerablemente menores, que de tal forma que no se requiere una iluminación directa sobre el objeto a observar. Se recurre entonces a una iluminación externa, esto es mediante lamparas colocadas a los lados del espécimen.

Esta técnica proporciona así una apariencia tridimensional similar a la que se obtiene con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Algunos especímenes fueron montados en resina autofraguable y catalizador, iguales a los utilizados en microscopia óptica. El desbaste, se realizó con papel abrasivo grado 600, el pulido fino, en paños Micro-cloth y pasta de diamante como abrasivo. El ataque de las muestras, no fue necesario realizarlo.

Otros especímenes fueron observados directamente, sin necesidad de que fueran montados, desbastados, pulidos o atacados.

Observación.- Para la observación de los especímenes montados y no montados, se utilizó un microscopio este reográfico marca " Leitz ". al cual se le adaptó una cámara fotográfica, la película empleada fue una Panatomic ASA 100. En la iluminación se utilizaron cuatro lámparas externas de 100 Watts cada una, orientadas de tal forma que produjeran aberraciones en la lente ocular del microscopio. Los especímenes no montados fueron colocados en una base de plastilina negra como medio de sustentación. Es importante señalar, que una plastilina más clara produce más reflejos y por lo tanto la calidad de la fotografía disminuye.

c.- Microscopia electrónica de barrido (SEM)

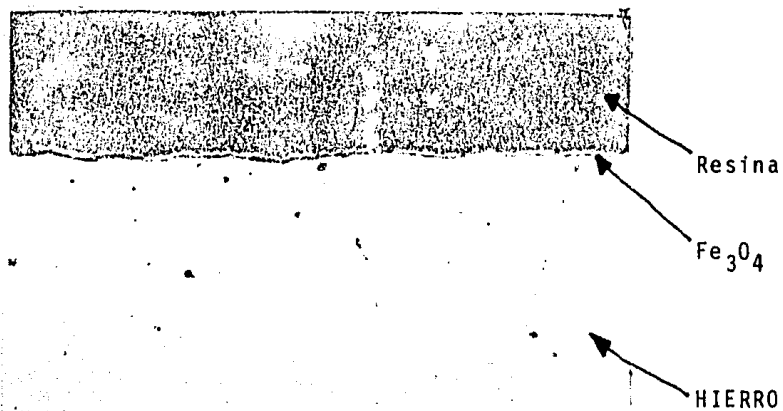
Las muestras utilizadas para el examen en el SEM, fueron examinadas directamente, empleando para ello una pintura de plata como único medio de sujeción.

Se empleó un microscopio marca " Cambridge " con una película Agfa ASA 400.

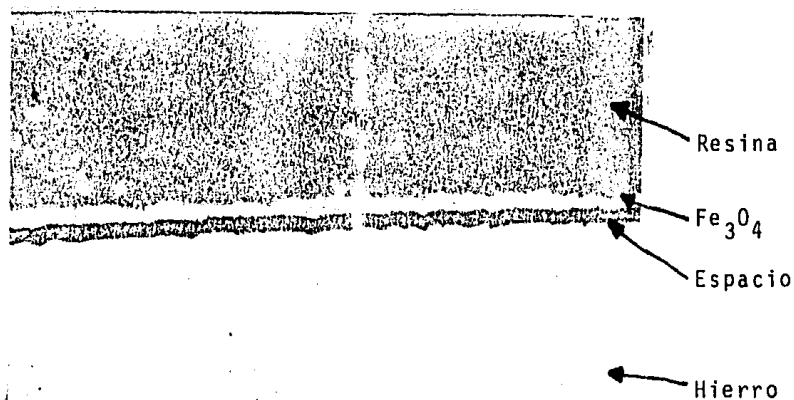
## 2.8 PREPARACION DE ESPECIMENES PARA EXAMEN POR RAYOS - X

Las muestras obtenidas en las pruebas preliminares y las expuestas a la intemperie fueron examinadas por rayos-X. En las primeras, detectar la presencia única de magnetita y en las segundas determinar los productos de la corrosión. Para esto se raspo cuidadosamente la capa de óxido, en más de 10 muestras, con el objeto de tener -- una cantidad suficiente y representativa.

En las muestras expuestas a la intemperie, el raspado - debe hacerse con sumo cuidado, debido a la adherencia de la herrumbre formada sobre las muestras, debe evitarse - en lo posible desprender la capa de magnetita que todavía se pudiera encontrar presente.

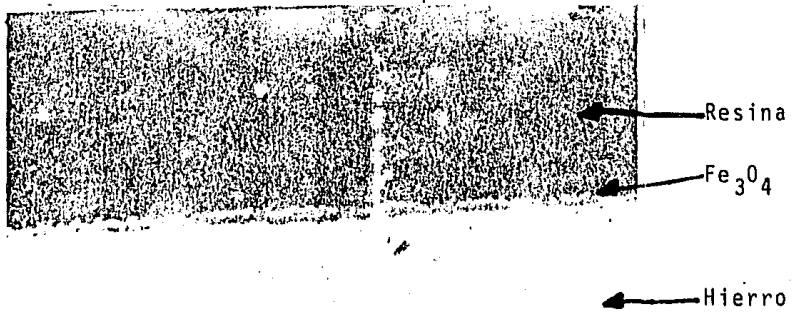


FOTOMICROGRAFIA No. 1 TIEMPO DE EXPOSICION  
2 HORAS, ESPESOR 0.0032 mm. (450 x)

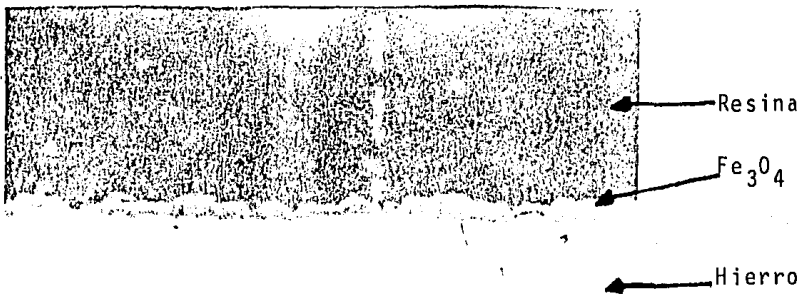


FOTOMICROGRAFIA No. 2 TIEMPO DE EXPOSICION  
3 HORAS, ESPESOR 0.00533 mm. (500 x)

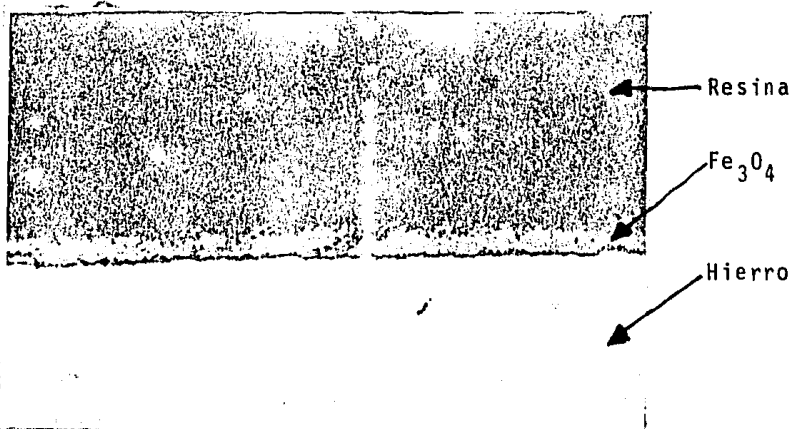




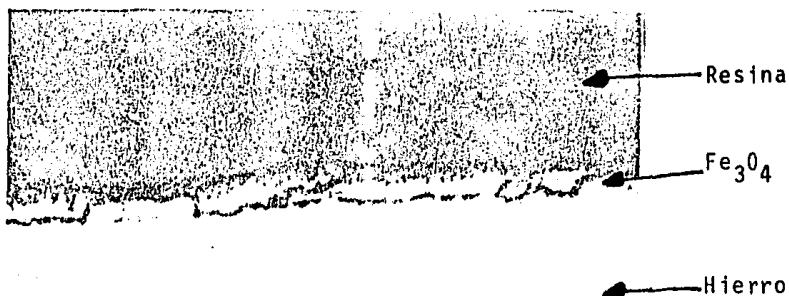
FOTOMICROGRAFIA NO. 3 TIEMPO DE EXPOSICION  
4 HORAS, ESPESOR 0.00553 mm. (450 x)



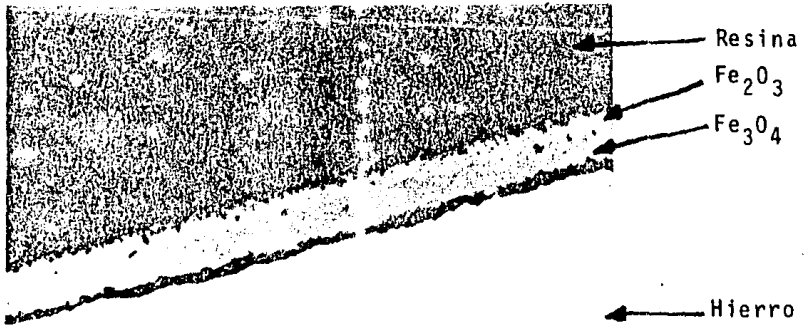
FOTOMICROGRAFIA NO. 4 TIEMPO DE EXPOSICION  
5 HORAS, ESPESOR 0.0066 mm. (450 x)



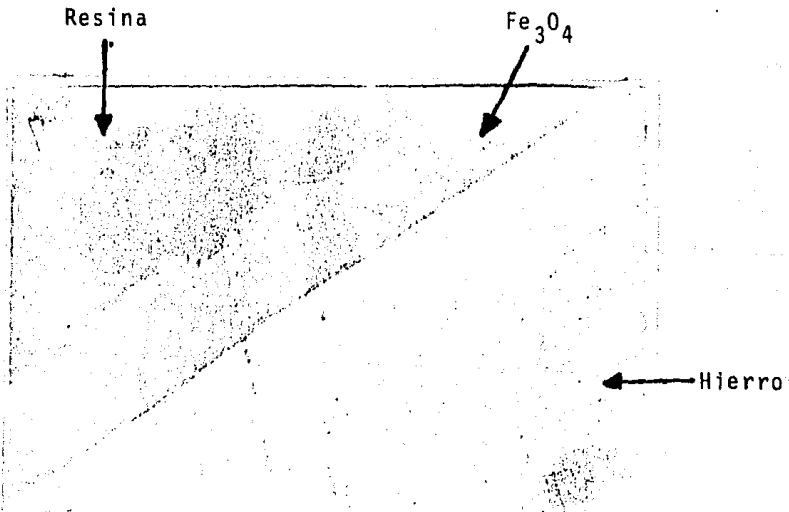
FOTOMICROGRAFIA No. 5 TIEMPO DE EXPOSICION  
6 HORAS, ESPESOR 0.0136 mm. (450 x)



FOTOMICROGRAFIA No. 6 TIEMPO DE EXPOSICION  
7 HORAS, ESPESOR 0.0216 mm. (500 x)



FOTOMICROGRAFIA NO. 7 TIEMPO DE EXPOSICION  
8 HORAS, ESPESOR NO DETERMINADO (450 x)



FOTOMICROGRAFIA No. 8 TIEMPO DE EXPOSICION  
5.5 HORAS, ESPESOR 0.010 mm. (1000 x)

## CAPITULO III

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

#### 3.1 PRUEBAS PRELIMINARES

El examen metalográfico y por rayos X, de los especímenes oxidados a 560 °C en una atmósfera de  $H_2-H_2O$ , mostraron que la capa de óxido formada estaba constituida exclusivamente de magnetita.

Sin embargo en aquellos especímenes oxidados por tiempos largos es probable que adicionalmente se haya formado - una capa mucho muy delgada de hematita, difícil de detectarse por examen metalográfico.

En la fotomicrografía No. 7 puede verse en el borde de la capa de magnetita una línea blanca que muy probablemente este formada de hematita.

La oxidación de hierro en una atmósfera de hidrógeno-va por de agua sigue una cinética parabólica según se observa en la figura 8, Esto ha sido reportado anteriormente en la literatura(Ref.4)

También el examen metalográfico de las muestras confirma muchas de las características morfológicas de la capa de magnetita, previamente reportadas en la literatura.

Estos detalles morfológicos pueden resumirse como sigue:

En la mayoría de las muestras la capa de óxido esta pobremente adherida al sustrato(Fotomicrografía 5).Sin embargo en las Fotomicrografías 3 y 4 . se muestra capas -

bien adheridas, aparentemente la separación es inevitable si la capa de óxido permanece entera, es decir si no se fractura en alguna parte.

En la mayor parte de las muestras no se observan la formación de poros, (Fotomicrografías 3,4 y 5).

### 3.2 MORFOLOGIA

Todos los especímenes expuestos mostraron que las zonas atacadas formaban domos discontinuos cubriendo parcialmente la muestra (Fotomicrografía 9 y 10). Esta estructura ha sido descrita como típica de un ataque de corrosión por picado. (Ref. 15 y 16).

En las zonas en donde no se observan estos productos se distingue con bastante claridad la capa de magnetita que no sufrió ataque (Fotomicrografía 10).

Con el objeto de comparar el aspecto superficial de la capa antes y después de la exposición se examinaron algunos especímenes que no habían sido expuestos a la intemperie, se observó que los domos estaban ya presentes en la capa de óxido, aunque en el examen óptico estos no fueron detectados lo cual probablemente se debió a que son demasiado pequeños, sin embargo con microscopía de barrido, se nota perfectamente la presencia de estos domos. (Fotomicrografía 11 y 13).

En los especímenes expuestos se observan regiones en las cuales los domos parecen haber explotado (Fotomicrografía 10). Correspondiendo la parte más oscura a la capa de magnetita, que no presenta indicios de ataque. En la Fotomicrografía 12. Se muestra un aspecto más de este detalle tomada con microscopio óptico.

Algunos especímenes fueron examinados por microscopio electrónico de barrido con el objeto de revelar más detalles, el examen reveló básicamente lo mismo mencionado anteriormente. (Fotomicrografía 13 y 14).

### 3.3 ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE LA CORROSION

Los productos de la corrosión se analizaron por difracción de rayos-X encontrándose que en su mayor parte consistían de un material amorfo. El material amorfo fue identificado como oxihidróxido férrico de fórmula :  $FeOx(OH)_{3-2x}$  siendo este denso y uniforme, conteniendo una gran cantidad de agua de constitución (Ref. 10).

Aparte de este producto no se detectó ningún otro.

El análisis químico de los productos de la corrosión no se consideró práctico, debido a que la posible aportación de información sería nula, excepto en el contenido de Fe total en los productos.



### 3.4 CORROSION POR PICADO

El picado es una de las formas de corrosión más destructivas e insidiosas.

Se presenta como un ataque extremadamente localizado, produciendo hoyos en el metal. Estos hoyos pueden ser de diámetro grande o pequeño, en la mayoría de los casos son relativamente pequeños, se pueden presentar aislados o agrupados con otros, produciendo sobre la superficie del metal un aspecto rugoso.

Es difícil detectar el picado debido a que los hoyos son de tamaño pequeño y porque el hoyo algunas veces es cubierto por los productos de la corrosión. Medir cuantitativamente el picado es difícil de realizar, fundamentalmente por la gran cantidad de hoyos, cuyas profundidades varían y porque el número de hoyos que se producen varía para las mismas condiciones.

El picado usualmente crece en la dirección de la gravedad. La mayoría de los hoyos producidos se desarrollan y crecen hacia abajo de una superficie horizontal, en menor número sobre superficies verticales y muy raras veces crecen hacia arriba desde el fondo de una superficie horizontal.

El picado requiere de un período de iniciación prolongado antes de que sea visible. Este período puede ser de meses a años, dependiendo de el metal específico y del medio corrosivo.

Como el picado es una forma localizada de corrosión, los métodos convencionales de pérdida de peso no pueden ser usados para evaluar o comparar. La pérdida de metal es muy pequeña y no indica la profundidad de penetración.

Medir la profundidad de picado resulta complicado por el hecho de que se tiene una variación estadística en el número de hoyos producidos y porque estos a su vez presentan diferentes profundidades de penetración.

Basado en las observaciones metalográficas se detectó que todos los especímenes expuestos presentan un ataque localizado (corrosión por picado). Los resultados experimentales obtenidos muestran que el picado producido sigue una variación estadística, esto es, el número de hoyos y la profundidad de penetración es variable para cada espécimen expuesto por un tiempo dado. (Ref. 17).

La profundidad de penetración fue determinada usando microscopio metalográfico; los aumentos empleados fueron de 400X a 600X. Las lecturas de profundidad se realizaron con una escala dividida en micras integrada al ocular del microscopio. La muestra previamente montada en resina, era colocada sobre la platina móvil y por medio de los controles de mando se desplazaba la muestra, facilitando de esta forma su manejo.

La determinación se realizó haciendo coincidir el cero de la escala con el borde superior del hoyo, posteriormente

se desplaza el cero de la escala hasta hacerlo coincidir con el fondo del hoyo, obteniendo por lectura directa la profundidad de penetración. Mediante este procedimiento se realizaron más de 50 determinaciones por espécimen, de las cuales se obtuvo un promedio de la profundidad de penetración. Tales resultados se muestran en la tabla II y graficados en la figura 9. En esta última se presenta profundidad de penetración en mm Vs. tiempo en días se puede observar que sigue una ley estadística de tipo Gaussiana característica de un ataque de corrosión por picado. (Ref. 17). Paralelamente con estos resultados, se observó que la capa de magnetita se encuentra en algunos especímenes adherida completamente al sustrato en zonas que no han sufrido ataque, en otros especímenes la adherencia es parcial, pero no hay evidencia de picado en ambos casos los productos de la corrosión cubren la capa. Fotomicrografía 15 y 16.

En las zonas donde se presenta el picado, la capa adyacente de magnetita al hoyo muestra desprendimiento aparente, excepto en la región central del hoyo, en la cual se observa como la capa de magnetita fue desprendida, probablemente por el empuje ascendente de los productos de corrosión.

Sin embargo esta capa atrapada entre los productos se observa poco fracturada. Fotomicrografía 17.

T A B L A II

Muestra	Tiempo de exposición (días)	Profundidad de penetración (mm) (promedio)	Velocidad de penetración <sup>-3</sup> (mm/día) 10 <sup>-3</sup>
1	5	0.0168	3.36
2	8	0.0185	2.31
3	10	0.0200	2.00
4	13	0.0365	2.80
5	15	0.0500	3.33
6	20	0.0463	2.31
7	25	0.0467	1.86
8	30	0.0533	1.77
9	32	0.0473	1.47
10	35	0.0535	1.50
11	40	0.0395	0.98
12	42	0.0471	1.12
13	45	0.0255	0.56
14	46	0.0382	0.83
15	50	0.0362	0.72
16	51	0.0338	0.66
17	56	0.0306	0.54
18	58	0.0338	0.58
19	60	0.0328	0.56
20	63	0.0349	0.55

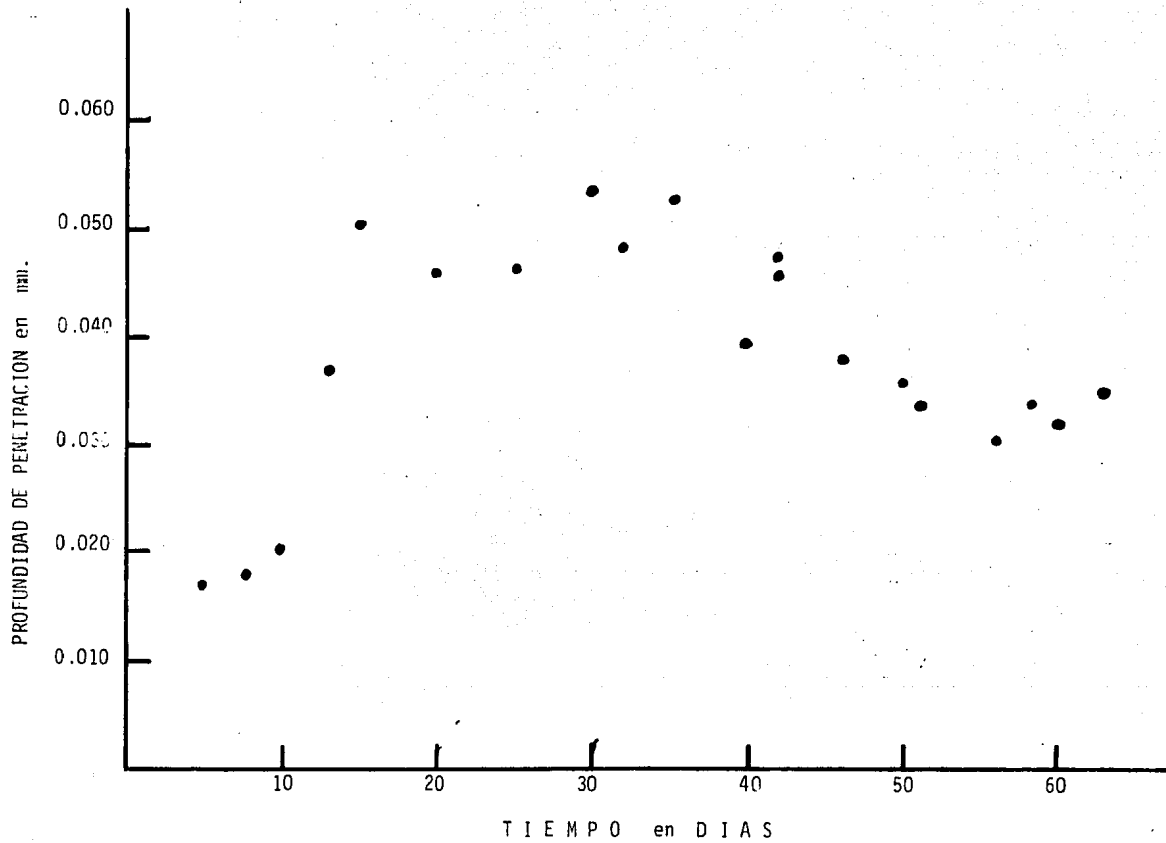


Fig.9. PROFUNDIDAD DE PENETRACION EN FUNCION DEL TIEMPO DE EXPOSICION.

También se observó que en algunos especímenes la capa de magnetita presentaba una pérdida de espesor. Para determinar esta pérdida se procedió de igual forma que la utilizada para la profundidad de penetración, haciendo las determinaciones en zonas que no presentaran picado.

Los resultados obtenidos en la pérdida de espesor se encuentran en la tabla III y graficados en las figuras 10 y 11. De acuerdo con estas se observa que el espesor final de capa para los tiempos de exposición empleados en esta investigación es prácticamente constante. Una media de tales valores nos lleva a un espesor final de capa de aproximadamente, 0.00439 mm. La figura 11 muestra la pérdida de espesor porcentil Vs. tiempo en días, de esta la media resultante da un valor de aproximadamente 51 %, es decir que la mayoría de las capas expuestas pierden más del 50 % del espesor original (0.010 mm).

Durante las observaciones realizadas no se encontraron muestras que carecieran por completo de capa, aún en los casos de exposición prolongada.

Las fotomicrografías 8 y 19 muestran esta situación en ellas se observa la capa de magnetita cubierta por los productos, la de mayor espesor (18) presenta poca cantidad de productos de corrosión, mientras que la de menor espesor (19), presenta gran cantidad.

T A B L A III

Muestra	Tiempo de exposición (días)	Espesor final de capa (mm)	Pérdida de espesor (%)
1	5	0.00782	22
2	8	0.00633	26.7
3	10	0.0046	53.8
4	13	0.0044	56
5	15	0.00425	57.5
6	20	0.00385	61.5
7	25	0.00445	55.5
8	30	0.00366	63.4
9	32	0.00399	60.1
10	35	0.00382	61.8
11	40	0.00410	59.0
12	42	0.00803	19.7
13	45	0.00520	48
14	46	0.00515	48.5
15	50	0.00410	59
16	51	0.00423	57.7
17	56	0.00420	58
18	58	0.00441	55.9
19	60	0.00432	56.8
20	63	0.00594	40.6

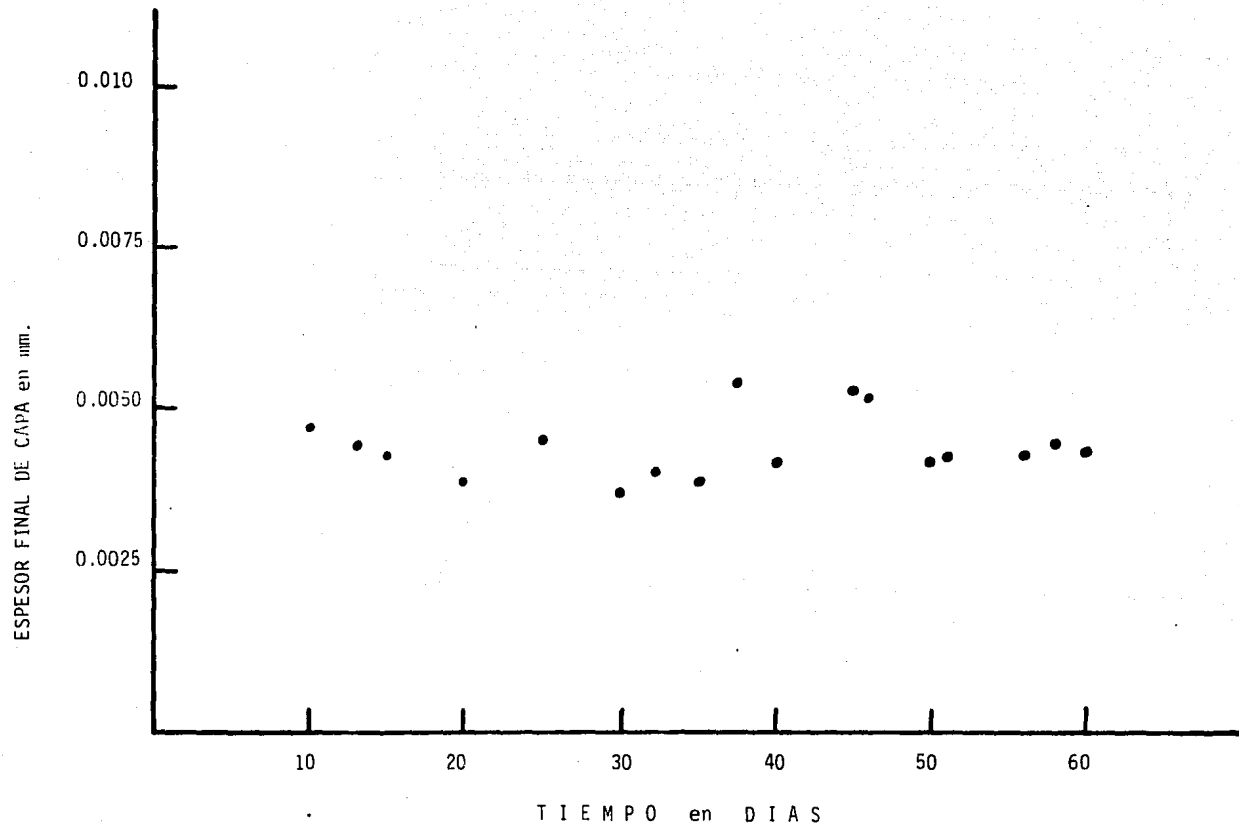


Fig. 10. ESPESOR FINAL DE CAPA DE MAGNETITA EN FUNCION DEL TIEMPO DE EXPOSICION.



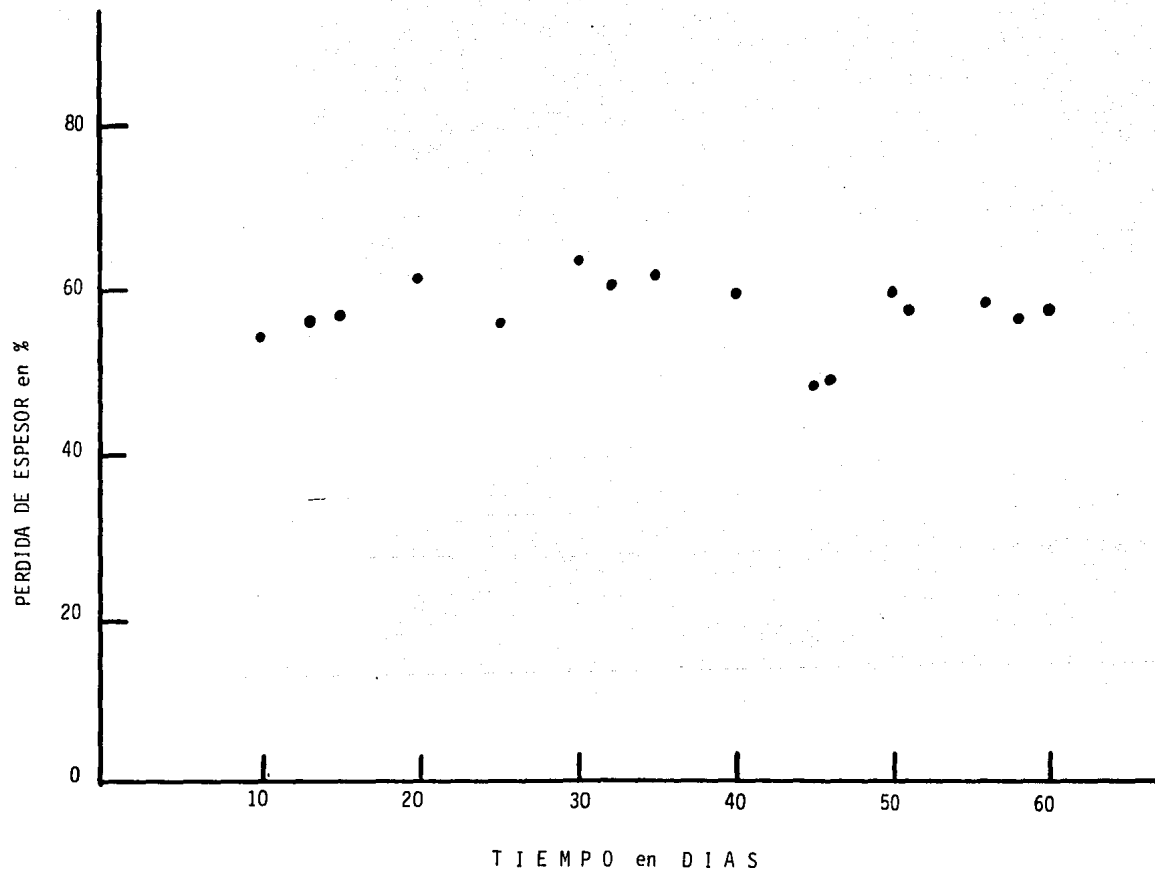


Fig. 11. ESPESOR FINAL DE CAPA DE MAGNETITA (%) EN FUNCION DEL TIEMPO DE EXPOSICION.

Con el objeto de obtener más información sobre las propiedades protectoras de la capa de magnetita. Se compararon metalográficamente especímenes sin capa (no pasivados) y especímenes con capa (pasivados), expuestos por igual tiempo a la intemperie.

Se observa que los "no pasivados" presentan un ataque uniforme (corrosión uniforme), no así los pasivados, en los cuales se produce únicamente un ataque de corrosión por picado.

Tal situación se puede observar en las fotomicrografías 20, 21, 22 y 23. Parece evidente que la capa de magnetita ofrece protección al metal, al menos en no permitir un ataque uniforme.

### 3.5 VELOCIDAD DE PENETRACION

Conjuntamente con las observaciones metalográficas, se de terminó la velocidad de penetración en cada especimen. Esta velocidad se obtuvo considerando la profundidad de penetración en milímetros con respecto al tiempo de exposición a la intemperie en días.

Los resultados se encuentran en la tabla II y la gráfica correspondiente en la figura 12.

De la gráfica se observa que la velocidad de penetración es al principio alta para tiempos de exposición relativamente cortos, conforme se incrementa el tiempo de exposición la velocidad de penetración decrece hasta un valor, que practicamente se puede considerar constante.

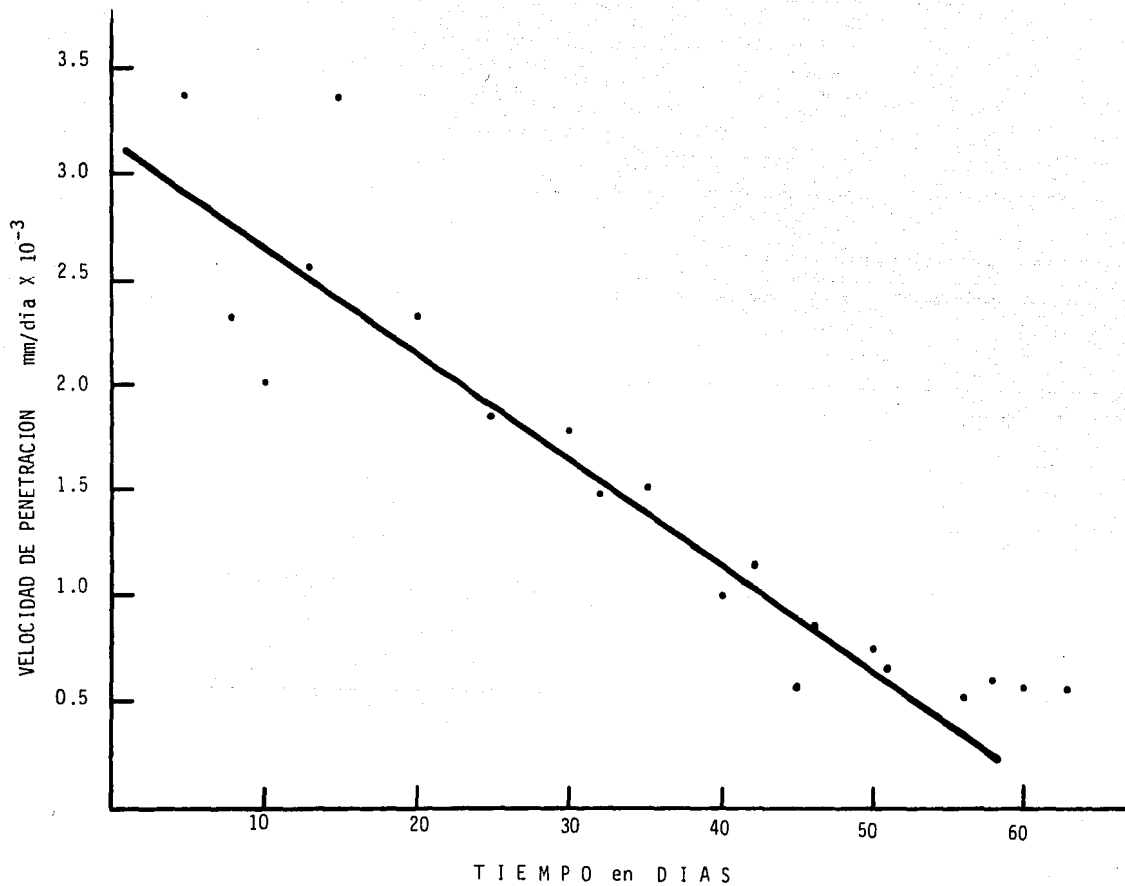


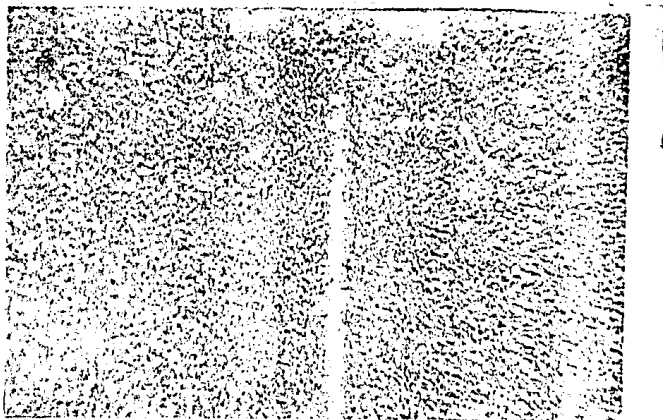
Fig.12. VELOCIDAD DE PENETRACION EN FUNCION DEL TIEMPO DE EXPOSICION.



FOTOMICROGRAFIA No. 9 5 DIAS DE EXPOSICION  
A LA INTEMPERIE. (38 X, ESTEREOGRAFIA).



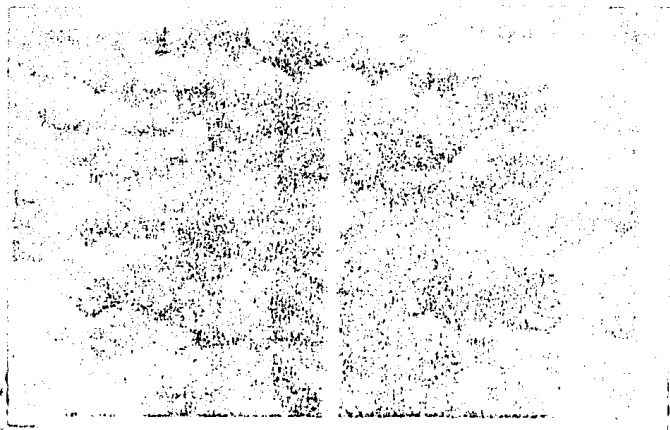
FOTOMICROGRAFIA No. 10 30 DIAS DE EXPOSICION  
A LA INTEMPERIE. (16 X, ESTEREOGRAFIA).



FOTOMICROGRAFIA No. 11 SIN EXPOSICION  
AL MEDIO AMBIENTE. (50 X, ESTEROGRAFIA).



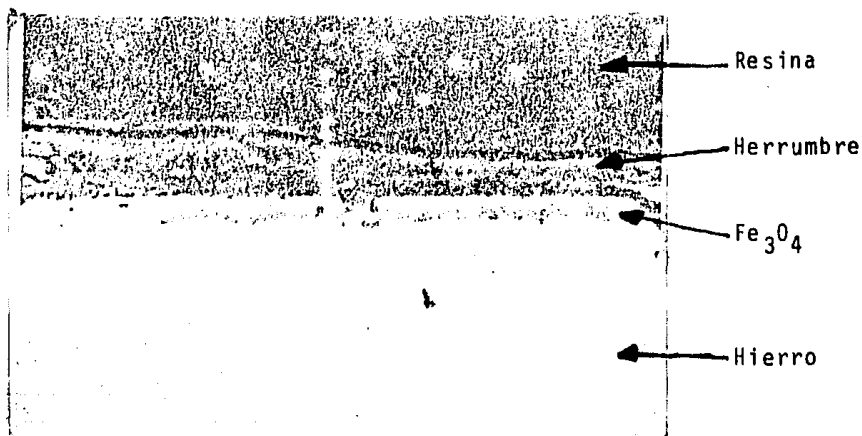
FOTOMICROGRAFIA No. 12 30 DIAS DE EXPOSICION  
A LA INTEMPERIE. (38 X, ESTEROGRAFIA).



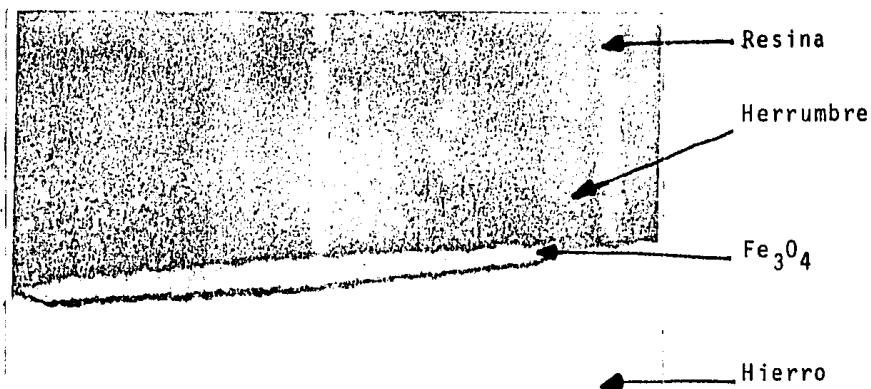
FOTOMICROGRAFIA No 13    CAPA DE MAGNETITA  
SIN EXPOSICION (3000 X , MICROSCOPIO ELEC  
TRONICO DE BARRIDO)



FOTOMICROGRAFIA No 14.    50 DIAS DE EXPOSI  
CIÓN A LA INTEMPERIE.(4000 X, MICROSCOPIO  
ELECTRONICO DE BARRIDO)



FOTOMICROGRAFIA No. 15 40 DIAS DE EXPOSICION  
A LA INTEMPERIE, OBSERVESE LA HERRUMBRE FORMA  
DA POR ARRIBA DE LA CAPA DE MAGNETITA (450 X)

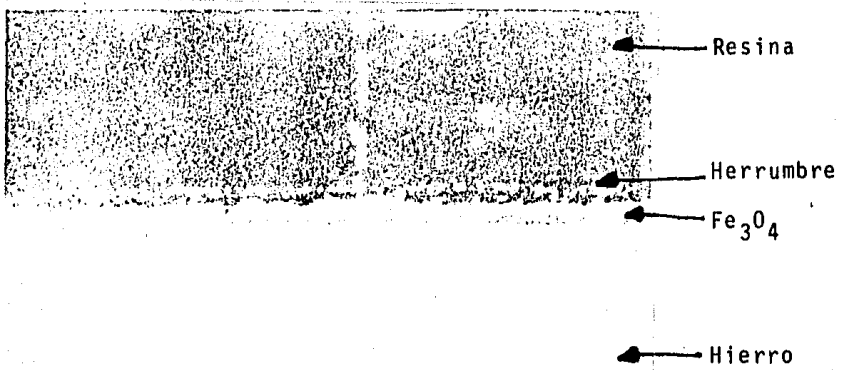


FOTOMICROGRAFIA No. 16 42 DIAS DE EXPOSICION  
CAPA DESPRENDIDA (650 X).

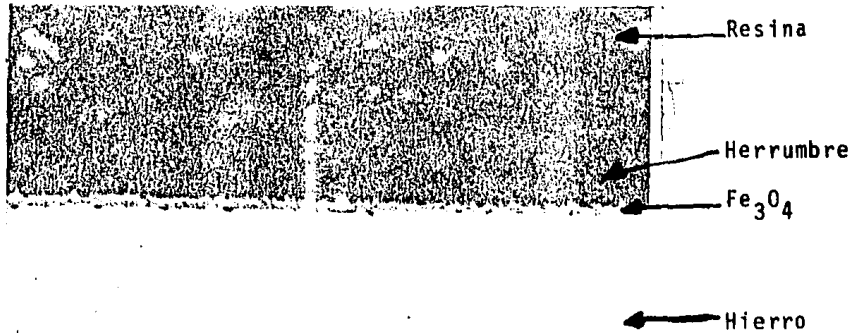




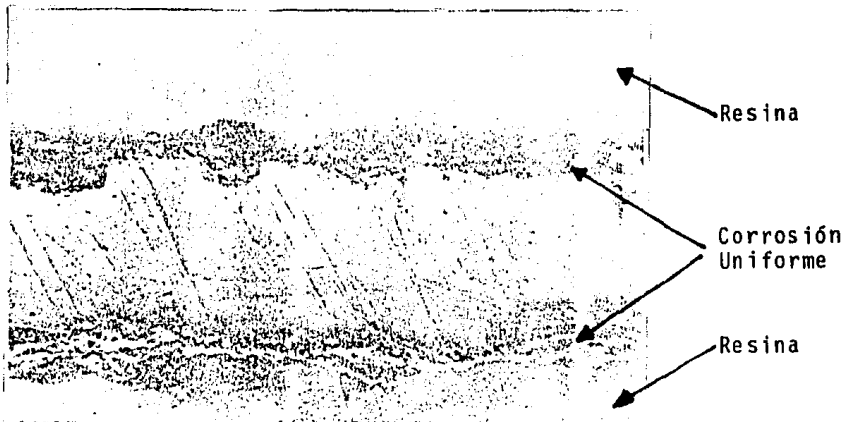
FOTOMICROGRAFIA No. 17 46 DIAS DE EXPOSICION  
A LA INTEMPERIE, PICADO A LA IZQUIERDA Y CAPA  
DE MAGNETITA ATRAPADA POR LOS PRODUCTOS DE LA  
CORROSION (450 X).



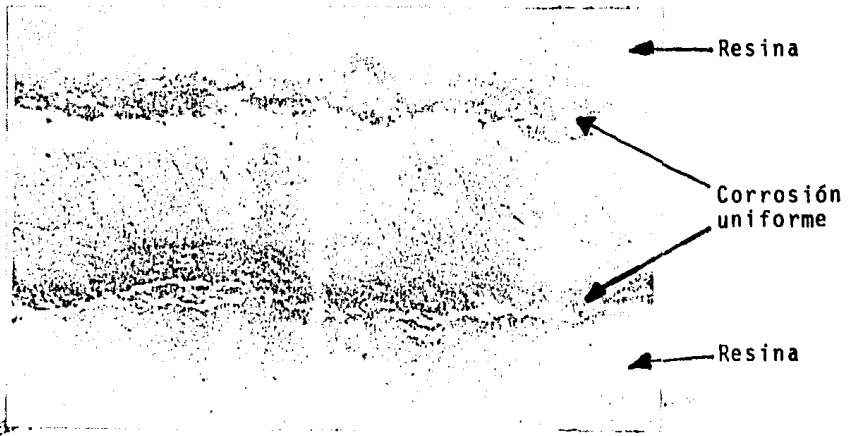
FOTOMICROGRAFIA No. 18 46 DIAS DE EXPOSICION  
A LA INTEMPERIE (450 X).



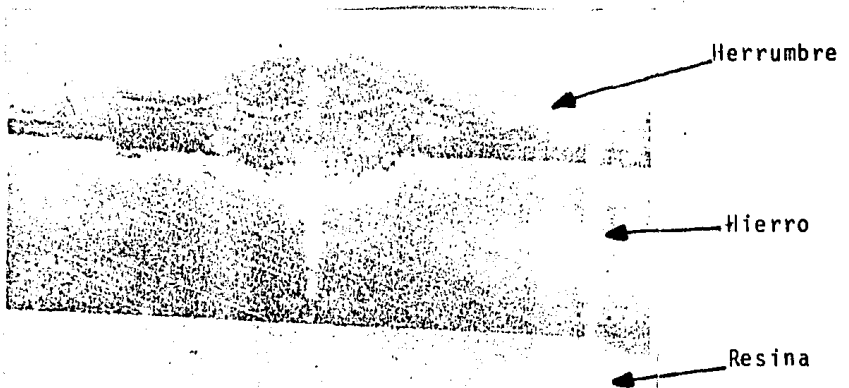
FOTOMICROGRAFIA No. 19 56 DIAS DE EXPOSICION  
(450 X).



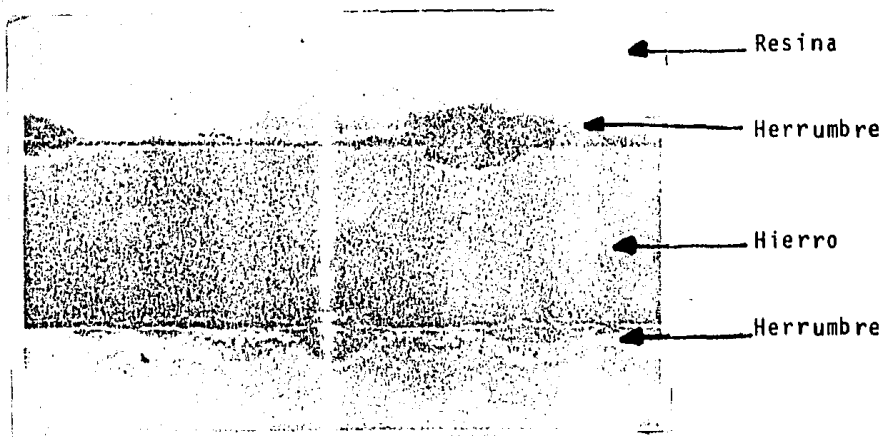
FOTOMICROGRAFIA No. 20 ESPECIMEN NO PASIVADO,  
EXPUESTO A LA INTemperie POR 30 DIAS (63 X).



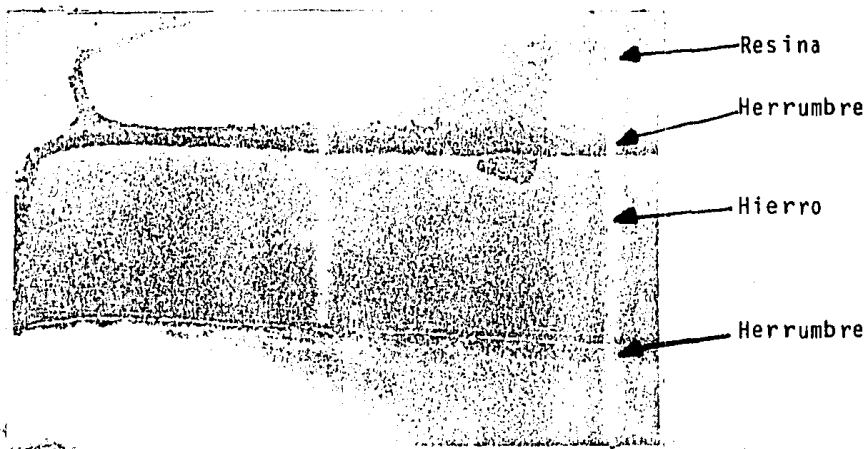
FOTOMICROGRAFIA No. 21 ESPECIMEN NO PASIVADO,  
EXPUESTO A LA INTEMPERIE POR 30 DIAS. (63 X).



FOTOMICROGRAFIA No. 22 ESPECIMEN PASIVADO,  
TIEMPO DE EXPOSICION 50 DIAS (63 X).



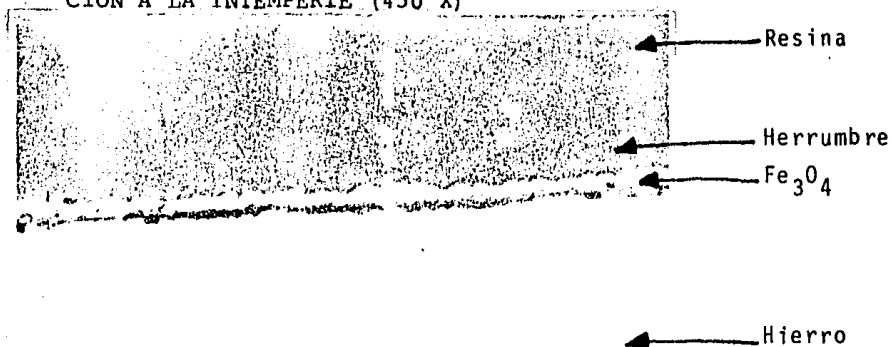
FOTOMICROGRAFIA No. 23 ESPECIMEN PASIVADO,  
TIEMPO DE EXPOSICION 63 DIAS (63 X).



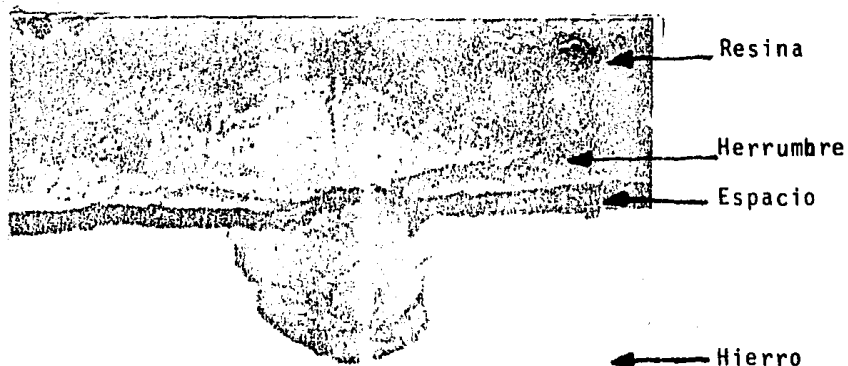
FOTOMICROGRAFIA No. 24 ESPECIMEN PASIVADO,  
TIEMPO DE EXPOSICION 58 DIAS (63 X).



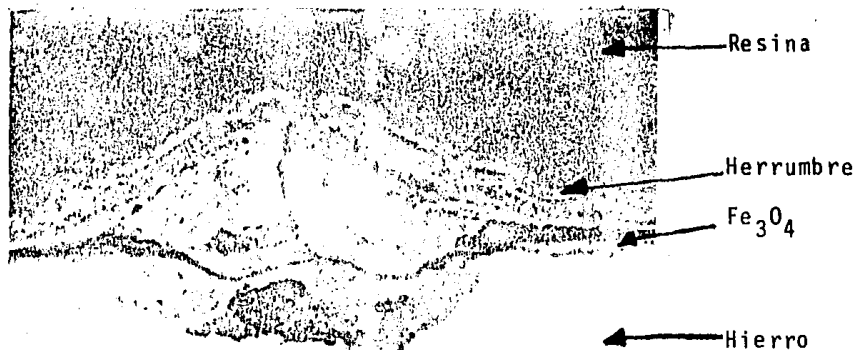
FOTOMICROGRAFIA NO. 25 ESPECIMEN PASIVADO. SE OBSERVA LA CAPA DE MAGNETITA SEPARADA DE LA SU SUPERFICIE METALICA, HERRUMBRE POR ARRIBA DE LA CAPA NO SE OBSERVA PICADO. 25 DIAS DE EXPOSICION A LA INTEMPERIE (450 X)



FOTOMICROGRAFIA NO. 26 IGUAL A LA ANTERIOR, CON UN TIEMPO DE EXPOSICION DE 60 DIAS (450 X).



FOTOMICROGRAFIA No. 27 PICADO, LOCALIZADO EN UN ESPECIMEN CON 63 DIAS DE EXPOSICION (450 X).



FOTOMICROGRAFIA No. 28 PICADO Y FORMACION DEL DOMO POR LOS PRODUCTOS DE LA CORROSION OBSERVECE EL CANAL CENTRAL DEL DOMO Y LA CAPA DE MAGNETITA ADHERIDA AL METAL EN AMBOS LADOS DEL HOYO (450 X)

## CAPITULO IV

DISCUSION DE RESULTADOS

De las observaciones metalográficas realizadas a los especímenes expuestos a la intemperie puede verse claramente que la acción del medio ambiente provoca un ataque localizado y una pérdida en el espesor original de la capa de magnetita cuantificable en más del 50 %.

Probablemente la acción del medio sobre la capa de óxido, puede causar uno o ambos de los siguientes daños:

- a) Erosión de la capa
- b) Disolución de la capa

Estas dos causas parecen ser las más probables y que pudieran explicar este hecho.

El autor se inclina a pensar que esta última es quizás la que ejerce más influencia, debido a que en el análisis por difracción de rayos X de los productos de corrosión, el producto resultante es amorfo, identificado como  $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$  de apariencia densa y uniforme, siendo este el único producto detectado. Ausencia total de magnetita.

Si por el contrario la erosión del medio hubiera tenido más influencia, debería de haberse detectado vestigios de la capa de magnetita en el análisis de rayos-X. Sin embargo no se descarta

la posibilidad de que la acción erosiva del medio facilitara inicialmente la disolución y fractura de la capa.

El ataque del medio siempre se lleva a cabo sobre zonas previamente debiles, causando una pérdida en el espesor y en consecuencia la fractura y separación de la capa.

Como este rompimiento es solamente en zonas preferenciales, el ataque del medio se produce por lo tanto sobre estas zonas, causando en la superficie del metal un ataque localizado o corrosión por picado. Es evidente que el rompimiento de la capa en ciertas zonas deja sin protección la superficie del metal permitiendo el ataque del medio.

Por otra lado, en algunos especímenes (Fotocrograffa 25 y 26) se observa una separación entre la capa de magnetita y la superficie del metal, sin embargo no se muestra un ataque localizado. Esta situación nos hace pensar que aunque se produzca una pérdida de adherencia de la capa ésta seguirá protegiendo al metal, mientras no se fracture.

Como se mencionó en el capítulo anterior la profundidad de penetración muestra una variación estadística de tipo Gaussiana, de ésta se puede observar (Figura 9) que las máximas profundidades de penetración oscilan entre 0.040 a 0.055 mm. para los tiempos comprendidos entre 20 a 40 días (mayo y junio).

Posiblemente durante este período de tiempo la acción del medio ambiente fue más agresiva, debido a que las lluvias fueron más frecuentes durante estos meses, esta acción provoca una entrada



más fácil del medio hasta la superficie metálica y no permite que se acumulen los productos de la corrosión por arriba del picado, de tal forma que no se produce una obstrucción que eventualmente pudiera evitar la entrada del medio o al menos dificultarla. (Ref. 15 y 16). Para tiempos de exposición más prolongados que los mencionados anteriormente parece evidente que la acción del medio fué menos agresiva durante estos meses (julio y agosto), de tal forma que la profundidad de penetración fue menos alta y probablemente permitió la obstrucción o taponamiento de los hoyos de picado por los productos de la corrosión.

En cuanto a la velocidad de penetración, esta va disminuyendo conforme aumenta el tiempo de exposición, siendo practicamente constante entre 56 y 63 días, aparentemente esta disminución se puede deber a que los productos de corrosión y disolución de la capa obstruyeron el hoyo de picado impidiendo la entrada del medio y que la acción erosiva fue menos intensa.

Basado en la discusión anterior y en las evidencias metalográficas mostradas en las fotomicrografías 15, 16, 17, 18 y 19 se propone a continuación un posible mecanismo que explica, el ataque del medio ambiente sobre la capa de óxido y la posible disolución o destrucción de la misma.

Durante el crecimiento de un óxido sobre una superficie metálica se generan tensiones que pueden eventualmente causar la fractura de la capa, cesando la protección sobre el metal. Los mecanismos por los cuales se generan tensiones son de importancia

práctica desde el punto de vista de protección contra la oxidación. La eventual falla de una capa sobre la superficie metálica puede ocurrir por la fractura de la capa o por separación de la interfase óxido-metal (Ref. 18).

Se deduce que durante la formación de la capa de magnetita se pueden haber generado tensiones, ya sea en el interior de la capa o bien en la interfase óxido-metal, debido a las diferencias de expansión y contracción térmica entre el metal y el óxido.

Las capas de óxido formadas en una atmósfera de  $H_2-H_2O$  (Ref. 4) muestran una tendencia menor a desarrollar defectos mecánicos, tales como fracturas, poros y ampollas, que las capas formadas por oxidación en aire. Esto es debido a que el crecimiento del óxido en una atmósfera de  $H_2-H_2O$  es más lento que en aire y por lo tanto se generan menos tensiones. Sin embargo pensamos que es posible que durante la formación de la capa de magnetita por oxidación de  $H_2-H_2O$  se hayan producido tensiones dentro del óxido, de tal forma que se generan algunas zonas con porosidad, estos poros de tamaño muy pequeño (microporos) y distribuidos al azar, prácticamente escapan a la observación metalográfica. Anteriormente Baukloh y Thiel (Ref. 4) sugirieron la posible existencia de microporos en la capa de magnetita formada por oxidación en una atmósfera de  $H_2-H_2O$  a una temperatura de  $1\ 000^\circ C$ . Iguchi (Ref. 19) habla de magnetita porosa formada durante la reoxidación del hierro esponja.

De las observaciones metalográficas realizadas en esta investigación, es evidente que con espesores mayores de capa, ésta

muestra más tendencia a generar tensiones, causando su fractura y separación de la capa (Fotomicrografía 6). A espesores menores esta tendencia parece ser menor, sin embargo se produce una separación en la interface óxido-metal no muy apreciable (Fotomicrografía 1 y 2). Si ignoramos la tendencia de separación de la interface óxido-metal, tendencia que no fue detectada para el espesor utilizado (0.010 mm) y suponemos que solamente se generan microporos, el posible mecanismo de disolución y destrucción de la capa sería el siguiente, ilustrado también mediante esquemas, Figura 13.

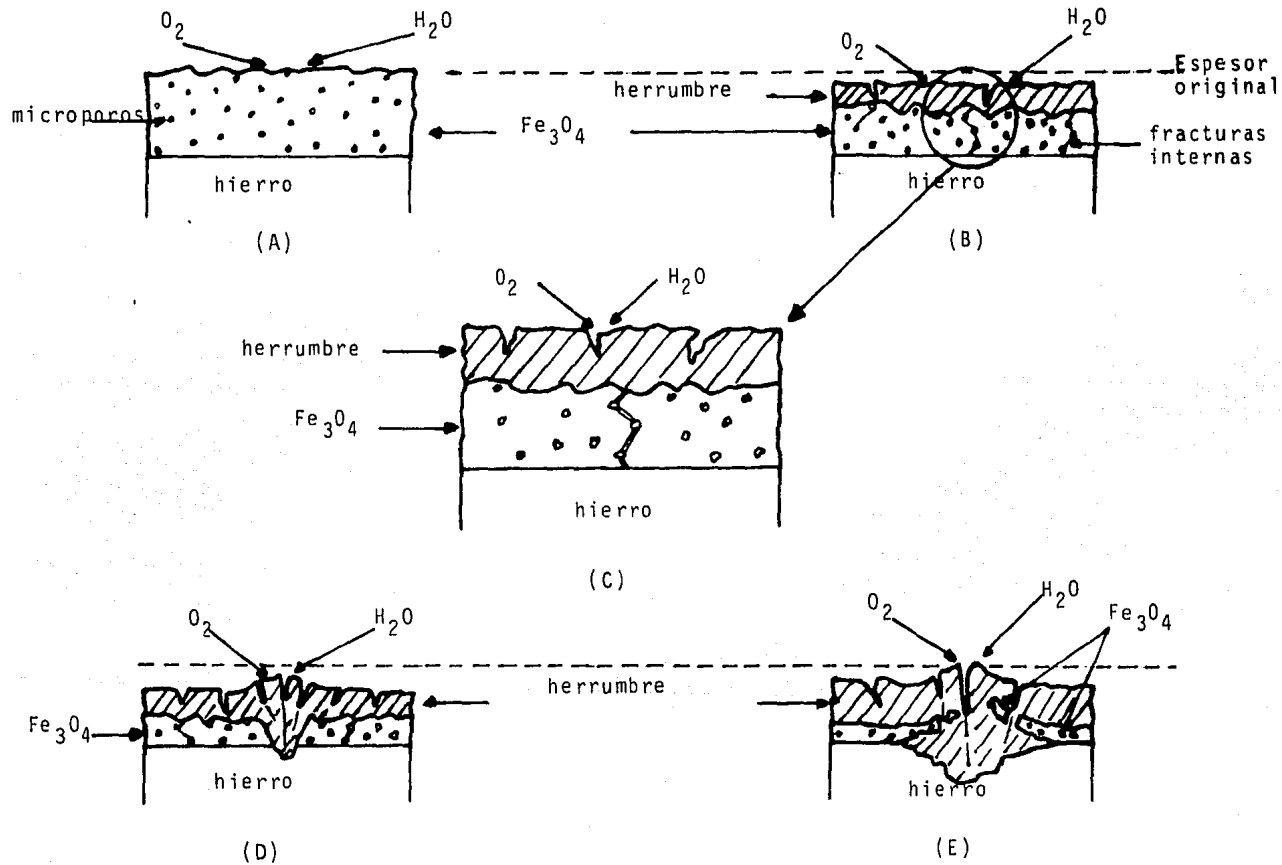


Fig.13. SECUENCIA DEL MECANISMO DE DISOLUCION DE LA CAPA DE MAGNETITA Y ATAQUE DEL MEDIO SOBRE LA SUPERFICIE METALICA.

## SECUENCIA DEL MECANISMO PROPUESTO

Primera etapa.- Metal y capa de magnetita conteniendo microporos distribuidos al azar, estos se generan durante la formación del óxido. De tal forma que la capa de óxido no es compacta antes de ser expuesta a la intemperie, en consecuencia se tendrán zonas débiles en las cuales se tenga una mayor concentración de microporos. (Figura 13 (A).)

Segunda etapa.- La capa de magnetita así formada es expuesta a la intemperie. La acción del medio sobre la capa de óxido, promueve la disolución de la misma y debilita aún más las zonas con mayor concentración de microporos, provocando fracturas internas entre microporos, produciéndose herrumbre sobre la capa de óxido. De esta forma se produce una vía de acceso hasta la superficie del metal, para el medio (Figura 13 (B) y (C).)

Tercera etapa.- Por esta vía de acceso penetra el medio hasta la superficie metálica, produciendo un ataque localizado (corrosión por picado). La disolución de la capa por efectos del medio, continua, generando en otras zonas debilitamiento y creando nuevas vías de acceso. El herrumbre formado en la etapa anterior aumenta de grosor (Figura 12 (D).)

Cuarta etapa.- El ataque del medio se extiende hacia los lados del hoyo debilitando la capa de óxido entre la interface óxido-metal. El empuje ascendente de los productos de corro-

sión provoca desprendimiento y fractura de la capa (Figura E.)

Quinta etapa.- La capa desprendida y fracturada queda atrapada en los productos de la corrosión. Los productos de la corrosión al ir ascendiendo van formando en el exterior un domo, que por la acumulación de los productos de la corrosión va aumentando de tamaño y obstruyendo cada vez más la entrada del medio ambiente. (Figura 13 (E), Fotomicrografía 17 y 28).

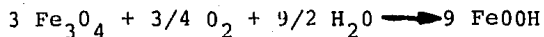
En el mecanismo anterior debemos distinguir dos etapas independientes: La primera, es la disolución de la capa de magnetita que protege al metal y la segunda sería, el ataque del medio sobre la superficie metálica desprotegida.

De acuerdo con nuestro modelo, la segunda etapa estará supeditada a la rapidez de disolución de la capa en la primera etapa, en donde se generan fracturas internas, que permiten la entrada del medio.

#### Disolución de la capa por acción del medio

El mecanismo probable por medio del cual se disuelve la capa de magnetita durante la primera etapa, fue elaborado de la siguiente forma:

Evans (Ref. 20 y 21), considera que la magnetita por la acción del  $O_2$  y  $H_2O$  del medio atmosférico, se transforma en una herrumbre férrica ( $FeOOH$ ), de acuerdo con la siguiente reacción:



Este óxido férrico hidratado puede tomar tres formas, que estan en función del pH del medio, de la concentración de  $O_2$  en el mismo y de las variaciones cíclicas del medio ambiente (húmedo a seco o viceversa)

Las formas producidas pueden ser,  $\gamma$ -FeOOH (Lepidocrocita),  $\alpha$ -FeOOH (Goetita) y  $FeO_x(OH)_{3-2x}$  (Oxihidróxido férrico amorfo). Según Misawa (Ref. 21) el  $\alpha$ -FeOOH y el  $FeO_x(OH)_{3-2x}$  no se pueden formar en medios extremadamente básicos. En cambio el  $\gamma$ -FeOOH se forma cuando el medio varia de neutro a ligeramente ácido.

Dadas las condiciones existentes en la zona donde fueron expuestos los especímenes y de la existencia de  $SO_2$  en la atmósfera, consideramos que el pH del medio probablemente varió de neutro a ligeramente ácido, debido a que el  $SO_2$  disuelto por la lluvia tiende a bajar el pH de medio (Ref. 22).

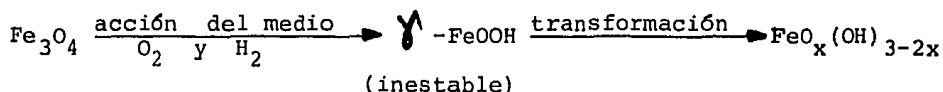
Consideramos entonces que el producto de la disolución es el  $\gamma$ -FeOOH, sin embargo éste no es amorfo.

Según Misawa (Ref. 20) el  $\gamma$ -FeOOH se transforma posteriormente en un producto amorfo,  $FeO_x(OH)_{3-2x}$ . Se establece entonces que el  $\gamma$ -FeOOH es inestable y que durante la exposición de los especímenes probablemente se transformo al producto amorfo. Por otra parte podemos decir que los cambios cíclicos del medio atmosférico aceleran la disolución de la capa de magnetita y promueven la descomposición del  $\gamma$ -FeOOH.

Un clima seco endurece el producto amorfo, y éste se comporta como una nueva barrera protectora contra la acción del medio. Tal vez en parte esto pudiera explicar el hecho del porque se tienen profundidades de penetración menores durante los meses de julio y agosto, en los cuales observamos que las lluvias - no fueron tan frecuentes(Ref.24).

El mecanismo por medio del cual el  $\gamma$ -FeOOH se transforma a  $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$  aún no ha sido suficientemente estudiado y por esta razón no muy comprendido.

El proceso de disolución de la capa de magnetita, la formación del  $\gamma$ -FeOOH y su transformación en  $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$  quedaría representado entonces como sigue:

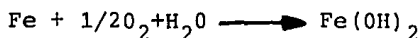


Antes de discutir la etapa dos, debemos recordar que para la formación de  $\gamma$ -FeOOH se consume  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  y que esta contiene microporos. Por lo tanto la capa de magnetita se vuelve más delgada y se debilita en zonas donde supuestamente la concentración de los microporos sea más alta, ocasionando que esta sufra fracturas internas que facilitan la entrada del medio hasta la superficie metálica. La disolución de la capa deberá continuar paralelamente a esta etapa dos.



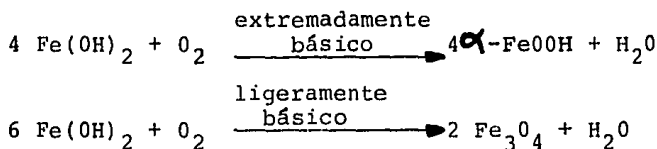
Ataque del medio sobre la superficie metálica desprotegida

El mecanismo de ataque del medio sobre la superficie metálica es evidentemente diferente, al menos en un principio, al discutido anteriormente. La reacción de oxidación del hierro puro en agua aereada produce un hidróxido ferroso ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ )



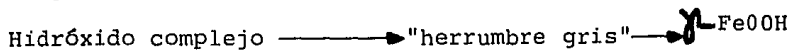
El pH de este producto es cercano a 9.5, quiere decir que la solución acuosa que corroe la superficie es alcalina, posteriormente por la presencia de  $\text{O}_2$  es oxidado rápidamente a

$\alpha$ - $\text{FeOOH}$  ó a  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dependiendo del pH.



Si consideramos que la solución acuosa es neutra o ligeramente ácida, como hicimos anteriormente en la etapa uno, el  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  no puede formarse (Ref. 23), pero pueden producirse varios hidróxidos complejos dependiendo de la existencia de aniones en la solución.

Los hidróxidos complejos formados se transforman por oxidación del oxígeno disuelto en la solución, en  $\gamma$ - $\text{FeOOH}$ , según reporte (Ref. 21) pasando por un estado intermedio que le llamaron "herrumbre gris"



El estado intermedio se considera compuesto por hidróxisales, cuyas estructuras no han sido completamente investigadas (Ref 22.)

El  $\gamma$ -FeOOH así formado se transformará en un producto amorfo (Oxihidróxido férrico) de igual forma que la descrita para la etapa uno.

Existe la posibilidad de que el  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  no se transforme a hidróxidos complejos sino a  $\alpha$ -FeOOH ó  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sin embargo consideramos que de formarse estarían en cantidades muy pequeñas, que prácticamente no serían detectados por difracción de rayos-X.

Por otro lado el  $\text{SO}_2$  de la atmósfera en una región industrial como fue en este caso, puede producir la formación de otro estado intermedio llamado Herrumbre Gris "II" (Ref. 23).

## CONCLUSIONES

De los resultados experimentales y de la discusión de los mecanismos propuestos podemos obtener las siguientes conclusiones:

1.- La capa de magnetita formada sobre hierro puro en una atmósfera  $H_2-H_2O$ , puede ofrecer eventualmente una barrera protectora contra el ataque del medio ambiente. (Fotomicrografías 20, 21, 23 y 24)

2.- A medida que el tiempo de exposición en la atmósfera  $H_2-H_2O$  va en aumento se producen capas de magnetita de mayor espesor, perdiendo adherencia e incluso fracturándose. (Fotomicrografías 5 y 6)

Un tiempo mayor a 7 horas, provoca la aparición de una delgada capa de  $Fe_2O_3$  cuyo crecimiento es paralelo a la capa de  $Fe_3O_4$ , la adherencia entre ambos óxidos es buena, no así entre el óxido  $Fe_3O_4$  y el metal.

3.- La cinética de crecimiento de la capa de magnetita determinada en esta investigación, sigue una ley parabólica. (Figura 8).

4.- Aunque no se observó directamente la presencia de microporos, se presume que estos si se hayan formado durante la producción de la capa de magnetita. Generados por tensiones internas dentro del óxido, teniendo en consecuencia zonas porosas que debilitan la capa.

- 5.- La acción del medio produce una pérdida en el espesor original del óxido, cuantificable en más del 50%, para los tiempos de exposición utilizados en esta investigación.  
(Fotomicrografías 18 y 19)
- 6.- La pérdida de espesor es provocada por la disolución de la capa de magnetita por la acción del medio ambiente, facilitando así la entrada del medio hasta la superficie metálica a través de las fracturas internas entre microporos.
- 7.- Los especímenes pasivados expuestos al medio ambiente presentan un ataque localizado (corrosión por picado) únicamente en aquellas regiones en donde la capa se fracturó.  
(Fotomicrografías. 9, 10, 27 y 28).
- 8.- El producto de la disolución de la capa de magnetita por el medio ambiente es esencialmente un material amorfo, identificado como oxihidróxido férrico amorfo del tipo ---  
 $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$ , el cual probablemente proviene de la oxidación del ~~Fe~~FeOOH.
- 9.- El producto de la corrosión por picado, podría suponerse como un hidróxido complejo, que posteriormente se transforma en ~~Fe~~FeOOH y que este por la presencia de oxígeno se óxida a un oxihidróxido férrico amorfo.

- 10.- Por las variaciones del medio atmosférico, en climas secos el oxihidróxido férrico amorfo se endurece, proporcionando así un herrumbre de características protectoras. (Fotomicrografía 12).

## RECOMENDACIONES PARA TRABAJOS FUTUROS

El desarrollo de esta investigación es solo una primera etapa que ha permitido obtener algunas de las características protectoras de la magnetita, cuando es expuesta al medio atmosférico.

Evidentemente el comportamiento de la magnetita como un óxido protector, será diferente en los distintos medios atmosféricos, también el sustrato que en esta investigación fue hierro puro, puede ejercer cierta influencia que modificaría su comportamiento protector.

De lo anterior se sugiere desarrollar una segunda etapa complementaria a esta investigación, la cual se basaría principalmente sobre el hierro esponja producido por -- los procesos comerciales existentes.

Sería de interés determinar el grado de protección que proporciona la magnetita al hierro esponja durante su transporte y almacenamiento.

Para esto se sugiere utilizar técnicas más modernas de identificación de los productos de oxidación y/o corrosión que pudieran formarse. Como por ejemplo: Espectroscopía electrónica ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) y espectroscopía Auger.

La espectroscopía ESCA, es un método de estudio de las superficies, muy reciente que se aplica a todos los elementos (salvo el hidrógeno y helio).

Ambas técnicas constituyen métodos altamente eficientes para el estudio cualitativo y cuantitativo de los productos de oxidación y/o corrosión .

Posiblemente los productos que se formarían durante el transporte o almacenamiento del hierro esponja, sean -- marcadamente diferentes a los encontrados en esta investigación, debido a que en la composición del hierro esponja intervienen otros elementos.

Como complemento a las anteriores técnicas se sugiere utilizar microscopía electrónica de barrido (SEM) para estudiar la morfología de los productos así como también sería conveniente seguir las modificaciones del color de la herrumbre por medio de fotografía en color.

## REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- I L A F A. La reducción directa de los minerales de hierro, noviembre de 1973.
- 2.- K. Hauffe. Oxidation of Metals. Plenum Press, New York, 1965.
- 3.- A. H. Castillejos, E. P. Gutierrez, J. M. Vazquez. Fundamentos de la reducción de los minerales de hierro, U.N.A.M. 1977.
- 4.- O. Kubaschewski, B. E. Hopkins. Oxidation of Metal and Alloys Butterworths-London, 1967.
- 5.- R. Sato. J. Phys. Soc. Japan 8, 758 (1953)
- 6.- Metals Handbooks Vol. 2 pag. 68. American Society for Metals, Metals Park Ohio, 1964).
- 7.- B. Chatterjee. High temperature reaction of Fe in SO<sub>2</sub>. Corrosion Science Vol. 15, 10 (1975).
- 8.- T. Flatley-N. Birks. Oxidation of iron in atmospheres containing Sulphur dioxide. Journal of the Iron and Steel Inst. 1971.
- 9.- W.B.A. Sharp-D. Mortimer. Accurate thermogravimetry in Flowing Gases. J. of Scientific Instruments, 1969 series 2 Vol. 1.
- 10.- M. Fischer. Possible Models of The Reaction Mechanism and Discussion of the Functions of Passivating Additions During. The Chemical Passivation of Iron In Weakly Acid, Neutral and Basic pH Ranges. Werkstoffe und Korrosion 29, 188-198 (1978).
- 11.- R.J. OEHLBERG-D.C. Violetta-W.H. Tuttle. Primera planta comercial en el mundo del proceso FIOR. ILAFA Seminario de reducción directa 1975.



- 12.- F. Colautti-R.Ferrari. Reducción directa según el proceso Kinglor Metor con reductores Sólidos.  
ILAFA. Seminario de reducción directa, 1975.
- 13.- H. Serbent-G. Reuter. Estado actual del proceso SL/RN.  
ILAFA. Seminario de reducción directa, 1975
- 14.- A.A. Albert. Application of ACCAR Techonology at Sudbury Metals comp. and Niagara Metals Limited.  
Allis-Chalmers Canada Limited-SudBury Metals Company, 1975
- 15.- U.R. Evans. An introduction to Metallic Corrosion.  
Edward Arnold (Publishers), London, 1973. 2da. Edición.
- 16.- H.H. Uhlig. Corrosion and Corrosion Control.  
John Wiley and Sons Inc. 1971, 2da. Edición.
- 17.- M. G. Fontana, N. Greene. Corrosión Engineering, McGran-Hill  
1978, 2da. Edición.
- 18.- J. Stringer. Stress Generation and Relief In Growing Oxide Films. Corrosion Science 1970, Vol. 10 Pag. 513-543.
- 19.- Y. Iguchi-M. Inouge. Experimental Study of The Antiactiva-  
tion of Reduced Pellets At Low Temperatures.  
Transactions ISIJ Vol 13 1973.
- 20.- T. Misawa. The Mechanism Of Atmospheric Rusting And The  
Protective Amorphous Rust On Low Alloy Steel.  
Corrosion Science, 1974 Vol 14 Pag. 279-289.
- 21.- T. Misawa T. Kyuno.et al. The Mechanism of Atmospheric Rus-  
ting And The Effect of Cu and P On the Rust Formation Of  
Low Alloy Steel. Corrosion Science 1971, Vol II. Pag 35-48
- 22.- H. Sugawara-S. Shimoraira J. Japan Inst. Metals 29, 1210  
(1965).
- 23.- T. Misawa-T. Kyuno. et al. J. Japan Inst. Metals 33, 1149  
(1969).
- 24.- Boletin del servicio meteorológico. Dirección Gral. del --  
Servicio meteorológico Nacional de la Sec. de Agricultura  
y Recursos Hidraulicos.