

## IDENTIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN CRISTALOGRÁFICA DE PRODUCTOS DE CORROSIÓN FORMADOS EN MUESTRAS DE UN ACERO AL CARBONO INMERSO EN SALMUERAS SATURADAS CON CO<sub>2(g)</sub>

Zambrano-Rengel G.E.<sup>\* a,b</sup>, Acosta D.R.<sup>b</sup>, Nava N.<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Universidad Nacional Autónoma de México. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química; 01000, México D.F.

<sup>b</sup> Universidad Nacional Autónoma de México. IFUNAM, Departamento de Materia Condensada, A.P. 20-364; 01000, México D.F.

<sup>c</sup> Instituto Mexicano del Petróleo, Lázaro Cárdenas 152, Col. San Bartolo Atepehuacan; 07730, México, D. F.

\*Autor de Correspondencia, E-mail: grizambra@gmail.com, griza@yahoo.com  
Phone: +52 55 56225117, Fax Phone: +52 55 56225011

Recibido: Octubre 2009. Aprobado: Diciembre 2009.

Publicado: Enero 2010.

### RESUMEN

Fueron identificados productos de corrosión formados en la superficie de muestras de acero comercial al carbono expuestas a un proceso de corrosión por inmersión total, en una salmuera al 3% p/v saturada con CO<sub>2(g)</sub>, que fue realizado durante un periodo de 240 horas a 55 °C y 85 °C respectivamente. La técnica de espectroscopia de transmisión mössbauer (TMS) reveló la presencia de lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) y/o akaganeita ( $\beta$ -FeOOH). Patrones de difracción y parámetros cristalográficos de los productos de corrosión fueron obtenidos usando microscopia electrónica de transmisión (TEM). La técnica de Microscopia electrónica de Barrido muestra la morfología de los oxihidróxidos adheridos en la superficie metálica. La composición química de los productos de corrosión fue obtenida por Espectroscopia de energía Dispersiva (EDS).

**Palabras clave:** Aceros API, SEM, TEM, Mössbauer, Óxidos de hierro

### IDENTIFICATION AND CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERIZATION OF CORROSION PRODUCTS FORMED ON LOW CARBON STEEL SAMPLES IMMERSSED IN CO<sub>2(g)</sub> SATURATED BRINE SOLUTIONS

#### ABSTRACT

The corrosion products formed on commercial low carbon steel samples exposed to total immersion corrosion processes in a 3% wt. NaCl solution saturated with CO<sub>2(g)</sub>, were identified. The immersion was realized for 10 days at 55 °C and 85 °C respectively. The Transmission Mössbauer Spectroscopy (TMS) showed the presence of lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) and/or akaganeite ( $\beta$ -FeOOH) phases. The diffraction patterns and crystallographic parameters of the corrosion products were obtained using the Transmission Electron Microscopy (TEM). The Scanner Electron Microscopy (SEM) images showed the morphology of the oxyhydroxides adhering on the metal surface. The chemical composition measurement was obtained by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS).

**Keywords:** API Steel, SEM, TEM, Mössbauer Spectroscopy, Iron Oxide Phases

### INTRODUCCIÓN

La formación de óxidos de hierro y oxihidróxidos (Fe-OOH) ha sido ampliamente estudiada en la literatura [1-3], debido a que estos compuestos en forma amorfa o cristalina están presentes en las superficies de hierro oxidado. Con ayuda de diferentes técnicas de caracterización fueron identificados los productos de corrosión obtenidos a partir de muestras comerciales del acero de bajo carbono API 5L X-52 expuesto ante un proceso de corrosión por inmersión, en una solución de NaCl saturada de CO<sub>2(g)</sub>. La

inmersión se realizó durante 240 horas a 55 °C y 85 °C respectivamente, siguiendo las especificaciones ASTM [4-5].

La espectroscopia transmisión Mössbauer (TMS) mostró la presencia de la fase lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) y/o akaganeita ( $\beta$ -FeOOH) [6-7] como producto de corrosión. Los patrones de difracción y los parámetros cristalográficos de los mismos se obtuvieron aplicando la técnica de TEM. Las imágenes obtenidas SEM permitieron obtener la morfología de los oxihidróxidos adheridos en la superficie de

metálica. La composición química se obtuvo mediante EDS.

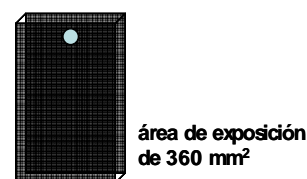
## MATERIALES Y MÉTODOS

Se inyectó dióxido de carbono  $\text{CO}_{2(g)}$ , con 99,9 % de pureza, directamente de un tanque a través de una manguera de nitrilo de 0.5 pulgadas de diámetro hasta la celda que contenía la solución de NaCl al 3% p/v, con ayuda de un burbujeador poroso de vidrio; mientras que la temperatura de la celda fue controlada permanentemente durante todo el desarrollo de las pruebas a través de un sistema de control de temperatura de amplio rango a 55 °C y 85 °C respectivamente. El procedimiento de inmersión se realizó siguiendo las recomendaciones de la norma ASTM G 31-72, "Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals" [4] durante un período ininterrumpido de 240 horas bajo las temperaturas mencionadas. La solución empleada fue NaCl al 3% peso/volumen. Cada prueba requirió de un litro de solución, el cual se preparó mezclando 30 g de cristales de NaCl grado reactivo con un 99.6 % de pureza, previamente pesado en balanza analítica y disuelto en 1000 ml de agua bidestilada. Se maquinaron muestras de acero API 5L X-52 en forma de láminas con un área total de exposición de 360 mm<sup>2</sup> aproximadamente (Figura 2). Las muestras fueron pulidas utilizando papel de carburo de silicio (SiC) números 240, 320, 400 y 600 en ese orden respectivamente [8]. Luego fueron limpiadas con acetona de grado reactivo y alcohol etílico anhidro.

Se procedió a introducir láminas del metal API 5L X-52 por triplicado para pruebas posteriores de caracterización (Figura 1).



**Fig. 1.** Sistema experimental empleado



**Fig. 2.** Diseño de las placas de metal construidas para las pruebas

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El API 5L-X52 comúnmente usado para la construcción de tuberías de transporte empleadas en la industria petrolera es un acero microaleado de alta resistencia ante elevadas temperaturas y corrosión, con excelente soldabilidad y ductilidad [9].

La técnica de AES se utilizó como método para la determinación de la composición química del acero empleado como muestra.

La tabla 1 muestra el análisis químico del acero API 5LX-52 determinada por AES. El contenido de carbono es de 0.08% wt.

**Tabla 1.** Composición química del acero API 5L X-52 obtenida por espectroscopia de emisión atómica por chispa, AES (% wt.)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
0.080	0.248	1.097	0.002	0.004	0.017	0.031	0.020
Nb	Ti	V	Pb	Al	Co	Cu	Fe
0.038	0.040	0.051	0.005	0.041	0.004	0.019	98.300

### Caracterización e identificación de los productos de corrosión obtenidos a 55 °C

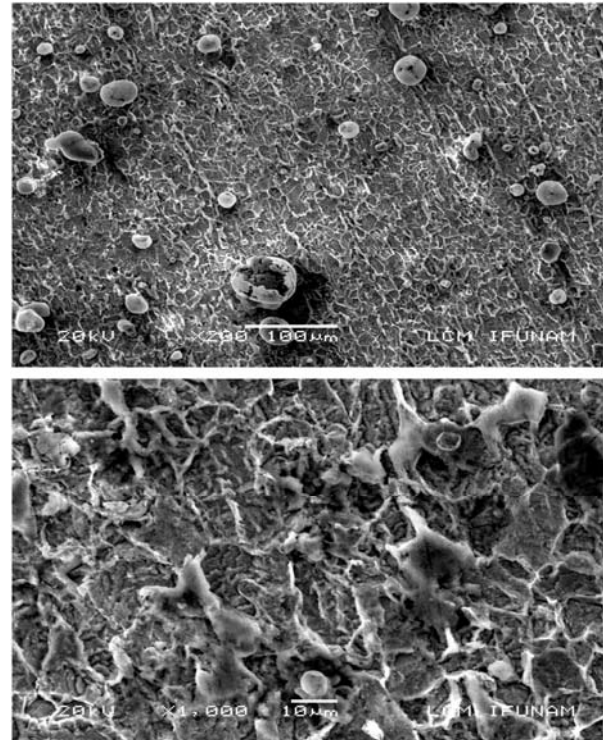
Los depósitos corrosivos provenientes del acero y formados en solución están compuestos principalmente por productos insolubles, constituyentes no disueltos como la cementita,  $Fe_3C$  y algunas trazas de elementos aleantes. También pueden formarse entre otros, varios óxidos y oxihidróxidos como la hematita, la goetita, la lepidocrocita o la akaganeita como consecuencia del proceso corrosivo sufrido por el metal bajo ciertas condiciones [10]. El proceso de corrosión consiste en que se lleven a cabo las reacciones electroquímicas básicas, del transporte de los reactantes y que la formación de productos de corrosión no protejan verdaderamente a las zonas anódicas expuestas ante la solución corrosiva. Después de someter a las muestras de estudio a un proceso de corrosión inducido por la presencia de  $CO_{2(g)}$ , se procedió a caracterizar los productos de corrosión adheridos en la superficie metálica.

Las figuras 3 (a) y (b) corresponden a micrografías obtenidas por SEM del producto de corrosión obtenido sobre la superficie metálica del acero API 5L X-52 a 200X y 1000X de amplificación, después de una inmersión por 240 horas en la solución corrosiva a la temperatura de 55 °C. Se observa una capa de producto de corrosión con dos morfologías diferentes sobre la superficie metálica no muy abundante y de poca adherencia.

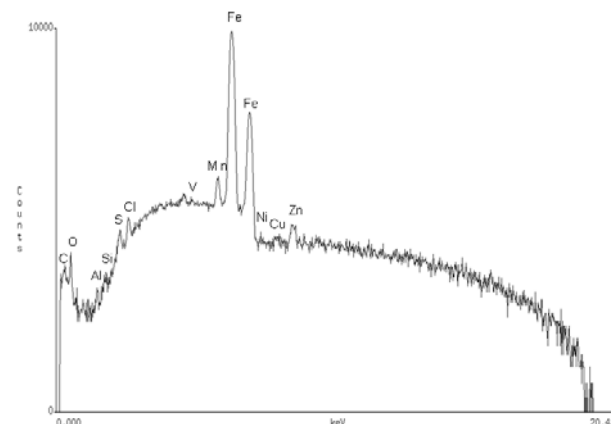
El espectro EDS de la Figura 4; correspondiente a la imagen 3(a), fue obtenido a un voltaje de aceleración de 20 kV. Indica la presencia de pequeñas trazas de los elementos aleantes del metal, mezcladas con un 96.85 % wt. de hierro, 0.34 % wt. de carbono y 0.11 % wt. de oxígeno.

El espectro obtenido por TMS mostrado en la Figura 5; corresponde al oxihidróxido de hierro llamado "lepidocrocita". Desafortunadamente, a través de la técnica de TMS no puede diferenciarse con exactitud ninguna de las dos fases debido a que los espectros de respuesta de ambas fases es exactamente el mismo [6-7]. Se considera entonces ante este caso que el

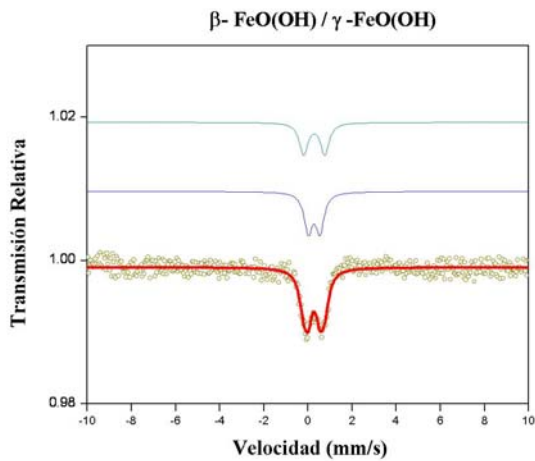
espectro corresponde e indica la presencia de una mezcla de ambas fases por lo cual es necesaria la aplicación de otra técnica adicional para la identificación final del producto de corrosión.



**Fig. 3.** Morfología del producto de corrosión obtenido a  $T=55\text{ °C}$

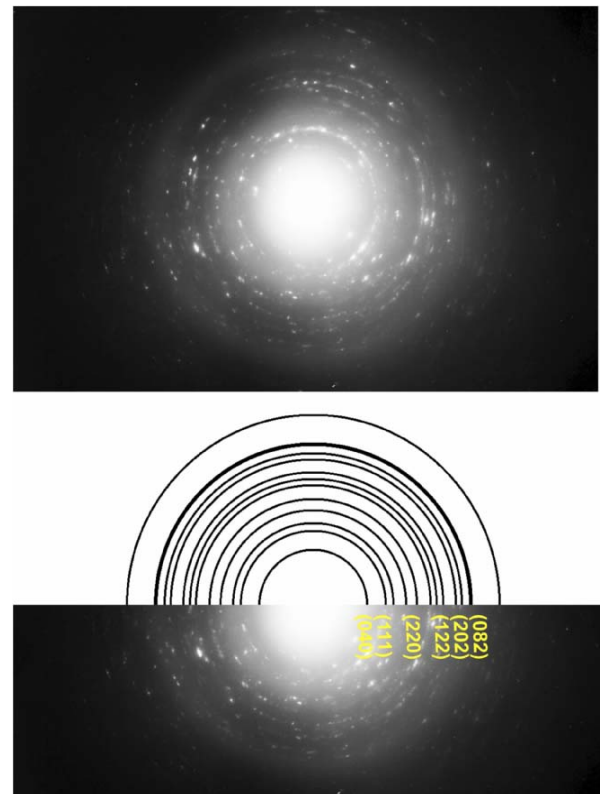


**Fig. 4.** Espectro de EDS del producto de corrosión correspondiente a la figura 3(a),  $T=55\text{ °C}$



**Fig. 5.** Espectro Mössbauer del producto de corrosión identificado a  $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$

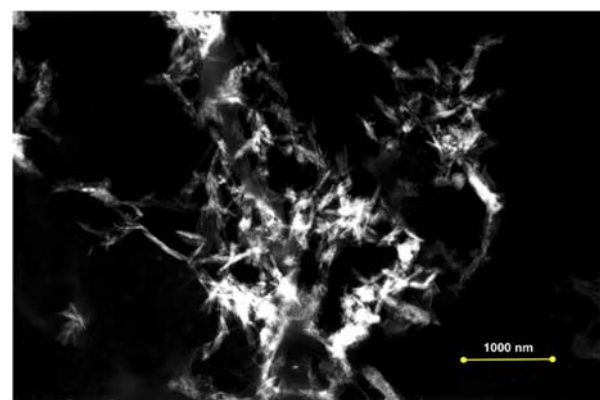
A través de un protocolo adecuado para observación, se procedió a aplicar TEM a pequeñas muestras de producto de corrosión obtenido a  $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La Figura 6 muestra el patrón de difracción de área selecta (SAED) de anillos, característico de un material policristalino y la versión digital del mismo. La muestra de acero produjo un patrón de difracción y luego se obtuvo la versión digital del mismo, similar al obtenido por TEM pero generado en la mitad de la imagen SAED. La imagen obtenida fue trabajada con ayuda del programa “*Process Diffraction Program Labar-2000*”, ejecutado bajo el sistema operativo Windows [11]. El mismo consistió en el trazado de anillos concéntricos digitales con respecto al punto central y cuyos diámetros corresponden al espaciado existente entre los planos atómicos del compuesto. El resultado corresponde a la fase  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  lepidocrocita [10,12-13]. El mismo es un compuesto del hierro formado por un 62.85% de hierro, 1.13% de hidrógeno y 36.01% de oxígeno, elementos que forman un 89.86% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 10,14% de agua en su molécula [14]. Su estructura cristalográfica es ortorrómbica de dobles cadenas de octaedros orientadas paralelas al plano  $(0\ 0\ 1)$  y comparte aristas con las dobles cadenas adyacentes, lo que ocasiona que este oxihidróxido tenga una estructura de capas desordenadas que son mantenidas unidas por los átomos de hidrógeno [14].



**Fig. 6.** Patrón de difracción electrónico de área selecta (SAED) correspondiente a la lepidocrocita,  $\gamma\text{-FeO(OH)}$ , producto de corrosión encontrado a  $T=55\text{ }^{\circ}\text{C}$

A partir del anterior patrón de difracción se generó una imagen de campo claro del haz transmitido. La Figura 7 fue obtenida a 16000X y en donde puede observarse el producto de corrosión identificado como lepidocrocita a nivel nanométrico.

Los datos cristalográficos de la lepidocrocita determinados a través de la técnica pueden observarse en la tabla 2 de los anexos.

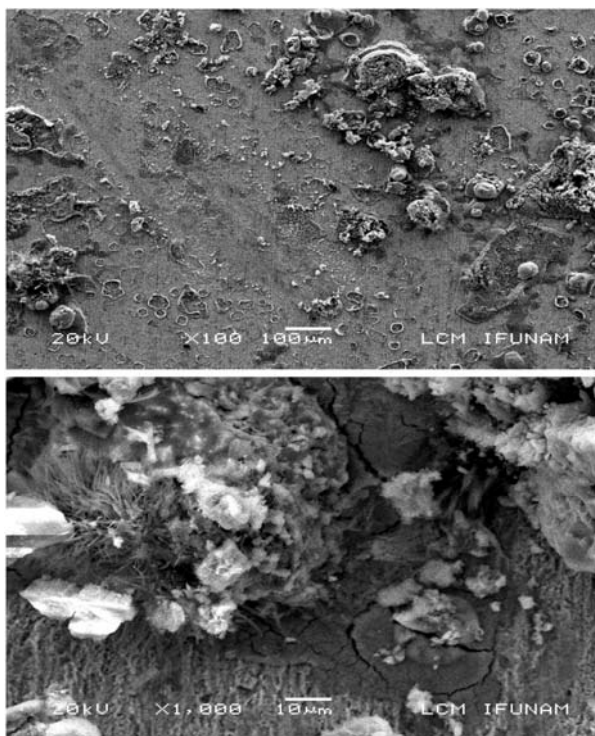


**Fig. 7.** Imagen de campo claro del acero API 5LX-52 del producto de corrosión, a una ampliificación de 16000 X



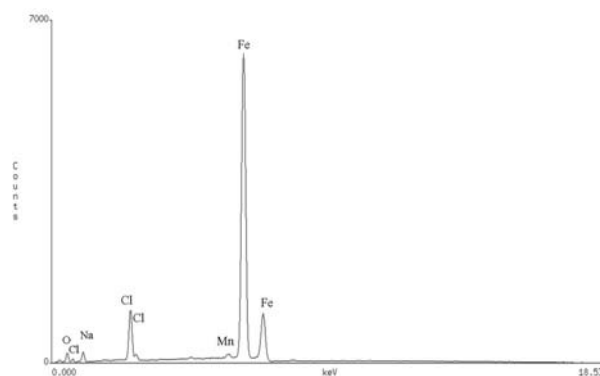
*Caracterización e identificación de los productos de corrosión obtenidos a 85 °C*

Las figuras 8 a y b corresponden a micrografías obtenidas por SEM del producto de corrosión obtenido sobre la superficie metálica de la muestra a 200X y 1000X de amplificación, después la inmersión por 240 horas en la solución corrosiva a la temperatura de 85 °C. Se observa una capa de producto de corrosión amorfo abundante y generalizado en la superficie metálica.



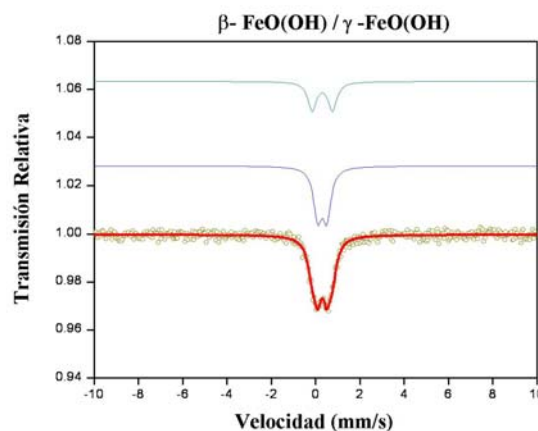
**Fig. 8** (a) y (b): Morfología del producto de corrosión obtenido a T = 85 °C

La figura 9 corresponde al espectro EDS del producto de corrosión observado en la figura 8 (a), a un voltaje de aceleración de 20 kV. El producto de corrosión está formado por un 89.13% wt. de hierro y 2.11% wt. de oxígeno, lo que indica la posible formación de un óxido o hidróxido.



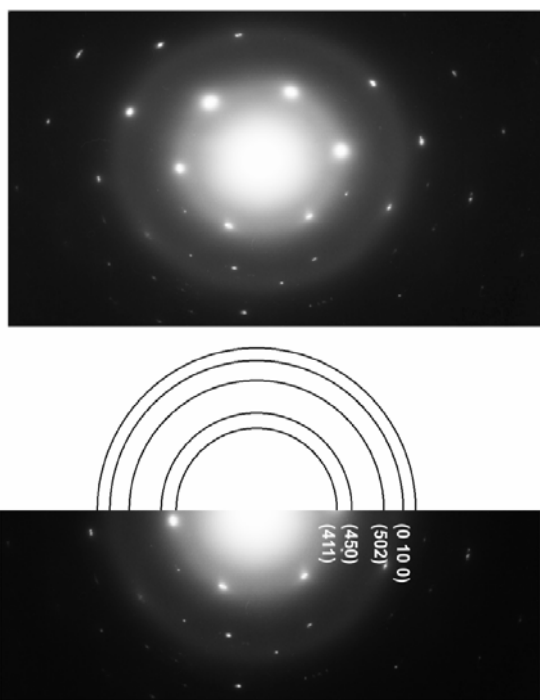
**Fig. 9.** Espectro de EDS del producto de corrosión correspondiente a la figura 8(a), T=85 °C

El espectro por TMS mostrado en la Figura 10; fue obtenido igualmente como resultado de la difusión del isótopo  $^{57}\text{Co}$  en la red cristalina del producto de corrosión obtenido a 85 °C. Se observa el registro de la absorción resonante nuclear sin pérdida energética por retroceso, en función de la energía del rayo “ $\gamma$ ” emitido por el isótopo Mössbauer del producto de corrosión. Igualmente el espectro Mössbauer fue ajustado mediante el programa NORMOS y deconvolucionado en sus subespectros. Se observa nuevamente la presencia de un doblete característico de la fase  $\beta/\gamma\text{-FeO(OH)}$ , sin diferenciación exacta de las dos fases a través del espectro de respuesta de las mismas [6-7]. Se considera la presencia de una mezcla de ambas fases y la aplicación de otra técnica adicional para la identificación final del producto de corrosión.



**Fig. 10.** Espectro Mössbauer del producto de corrosión identificado en el sistema a T=85 °C

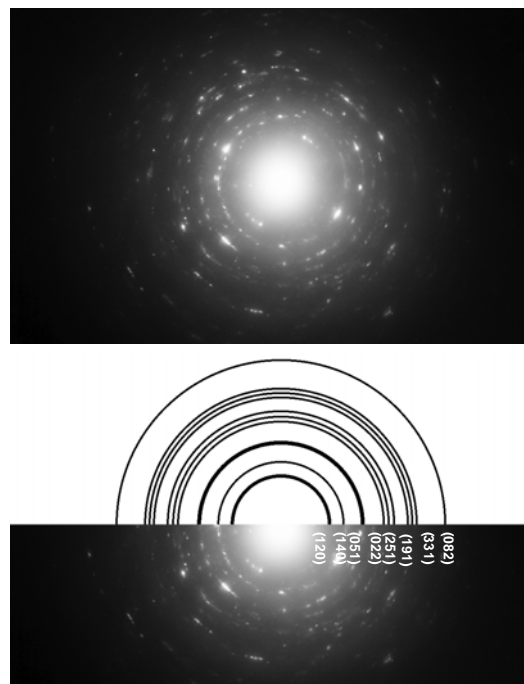
Fue aplicada la técnica de TEM y se obtuvo un primer patrón de difracción electrónico de área selecta (SAED), mostrado en la figura 11, característico de un material policristalino y su versión digital [11]. La distancia entre los planos cristalinicos del producto de corrosión corresponde a la fase  $\gamma$ -FeO(OH), lepidocrocita.



**Fig. 11.** Patrón de difracción electrónico de área selecta (SAED) correspondiente a la lepidocrocita,  $\gamma$ -FeO(OH), producto de corrosión encontrado a  $T=85^\circ\text{C}$

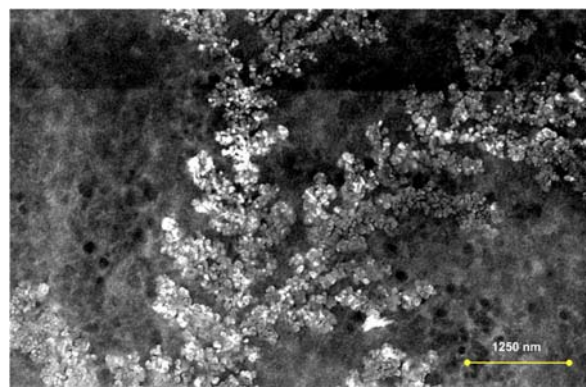
Adicionalmente pudo ser determinado un segundo patrón de difracción electrónico de área selecta (SAED) observado en la figura 12. Las distancias determinadas entre los planos cristalinicos del mismo corresponden al oxihidróxido  $\beta$ -FeO(OH), conocido como akaganeita. Esta fase es un compuesto del hierro que es estable y puede formarse en superficies de aceros sumergidos en presencia de iones  $\text{Cl}^-$  contenidos en la solución. Presenta una estructura básica octaédrica con ciertas cavidades en donde se alojan los iones que están en la solución como el cloruro, dándole estabilidad a la estructura y generando sitios equivalentes de  $\text{Fe}^{3+}$  [15-16]. Es un compuesto formado por un 55.75% de hierro, 11.28% de hidrógeno, 33.83% de oxígeno, y una contribución del

cloro; elementos que forman un 79.70% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y 11,48% de agua en su estructura.



**Fig. 12.** Patrón de difracción electrónico de área selecta (SAED) correspondiente a la lepidocrocita,  $\beta$ -FeO(OH), producto de corrosión encontrado a  $T=85^\circ\text{C}$

A partir del anterior patrón de difracción se generó una imagen de campo oscuro del haz transmitido principal de electrones en uno de los puntos del patrón. La imagen de la figura 13 fue obtenida a 16000X a partir de la detección de los electrones directos. Puede observarse el producto de corrosión identificado como akaganeita.



**Fig. 13.** Imagen de campo oscuro del acero API 5LX-52 del producto de corrosión, a una amplificación de 16000 X

En la tabla 3 de los Anexos se observa un resumen de los datos cristalográficos obtenidos a través de TEM, correspondientes a la lepidocrocita y la akaganeita.

Cuando hay oxígeno en el medio, presente por aereación o por filtración, ocurre una oxidación del ión ferroso,  $\text{Fe}^{2+}$ , en férrico,  $\text{Fe}^{3+}$ . La solubilidad del ión férrico es baja y ocasiona la precipitación de estructuras férricas. La formación de oxihidróxidos en soluciones acuosas ocurre cuando el ión ferroso,  $\text{Fe}^{2+}$ , es oxidado a  $\text{Fe}^{3+}$  [1]. En el momento de las pruebas, el producto de corrosión fue expuesto a atmósferas aereadas y en el momento del análisis no estuvo protegido dentro de los equipos, por lo que se considera que una oxidación superficial e involuntaria de la muestra se pudo producir, dando como resultado la identificación del oxihidróxido y no los productos de corrosión del tipo ferrosos.

### CONCLUSIONES

Los estudios de caracterización realizados por SEM muestran las diferentes morfologías de los productos de corrosión adheridos en la superficie metálica del acero API 5L X-52 a las diferentes temperaturas de estudio.

La técnica de TMS revela la presencia de una fase  $\beta/\gamma\text{FeO}(\text{OH})$  como producto de corrosión, sin la posibilidad de diferenciación de ambas fases.

La técnica de TEM aplicada para la caracterización cristalográfica de los productos de corrosión obtenidos, da como resultado un patrón de difracción electrónico de área selecta (SAED) característico correspondiente a la fase  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ , lepidocrocita a 55 °C de temperatura. A 85 °C los patrones de difracción (SAED) corresponden a las fases  $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$ , lepidocrocita y  $\beta\text{-FeO}(\text{OH})$ , akaganeita.

La presencia de oxígeno en contacto con los productos de corrosión formados ocasionó la oxidación del ión ferroso a férrico, dando como resultado la formación e identificación de oxihidróxidos de hierro.

### AGRADECIMIENTOS

Griselda Elena Zambrano Rengel agradece el apoyo otorgado por la UNAM y a la DGEP-DGAPA por el

financiamiento de sus estudios doctorales. Igualmente quiere agradecer al IFUNAM en cuyas instalaciones se llevó a cabo el proyecto. Agradecimientos muy especiales para la Dra. Mónica Galicia García del Instituto Mexicano del Petróleo por su importante colaboración en el proyecto, al Dr. Jesús Arenas Alatorre por su gran ayuda en las pruebas de TEM e igualmente al M.Sc Roberto Hernández Reyes por su invaluable colaboración en las pruebas de SEM.

### REFERENCIAS

- [1] C. Rémazeilles, Ph. Refait. (2007) "On the Formation of  $\beta\text{-FeOOH}$  (akaganéite) in Chloride-Containing Environments". *Corr. Sci.* 49: 844-857.
- [2] U. Schwertmann, H. Flechter. (1994) "The Formation of Green Rust and its Transformation to Lepidocrocite". *Clay Minerals.* 29: 87-92.
- [3] P. Refait, J. M-R Génin. (1997) "The Mechanisms of Oxidation of Ferrous Hydroxychloride  $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  in Aqueous Solution: The Formation of Akaganeite versus Goethite". *Corr. Sci.* 39: 539-553.
- [4] ASTM G31-72. "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals". Annual Book of Standards. Volume: 03.02. ASTM International.
- [5] ASTM G1-90. "Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens". Annual Book of Standards. Volume:03.02. ASTM International.
- [6] S.J Oh, D.C Cook, H.E Townsend. (1998) "Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel". *Hyperfine Interac.* 112:59-65.

- [7] D.C Cook. (2004) "Application of Mössbauer Spectroscopy to Study of Corrosion". *Hyperfine Interac.* 153: 61-82.
- [8] ASTM E3-01. "Standard Guide for Preparation Metallographic Specimens". Annual Book of Standards Volume:03.01, ASTM International.
- [9] W.B Lee, S.G Hong, C.G Park, S.H Park. (2002) "Carbide Precipitation and High-Temperature Strength of Hot-Rolled High-Strength, Low-Alloy Steels Containing Nb and Mo". *Metall. Mater. Trans. A.* 33:1689-1698.
- [10] S.J Oh, D.C Cook, H.E Townsend. (1998) "Study of the Protective Layer formed on Steels". *Hyperfine Interac.* C3:84-87.
- [11] J.L. Lábár. (2000) "Process Diffraction: A Computer Program to Process Electron Diffraction Patterns from Polycrystalline or Amorphous Samples". *EUREM 12.* 3:379-380.
- [12] F. Pérez, C. Barrero, O. Arnache, L.C. Sánchez, S. Peñaranda, K.E García, M Pérez. (2007) "Caracterización de Herrumbres en Procesos de Corrosión de Aceros en Inmersión Total". *Rev. Col. Fis.* 39: 83-86.
- [13] F.J Novegil-Anleo, K.E García, C.A. Barrero. (2003) "Transformaciones Térmicas de Algunos Óxidos de Hierro". *Rev. Col. Fis.* 35: 279-282.
- [14] R.W.G Wyckoff. *Crystal Structures I.* Second Edition. Interscience Publishers. New York, 1963.
- [15] I.I Diakonov. (1998) "Thermodynamic Properties of Iron Oxides and Hydroxides; III, Surface and Bulk Thermodynamic Properties of Lepidocrocite ( $\gamma$ -FeOOH) to 500 K". *Eur J. Mineral.* 10: 17-29.
- [16] K.E. García, C. A. Barrero, A. L. Morales, J. M. Greneche. (2006) "Reinterpretación del espectro Mössbauer de la akaganeita". *Rev. Col. Fis.* 38:1511-1514.



ANEXOS

Tabla 2. Datos cristalográficos obtenidos a través de TEM correspondientes a la fase $\gamma$ -FeO(OH), lepidocrocita, T=55 ± 3 °C						
SAED	d(Å)	(hkl)	$\theta$	celda	Parámetro de red (Å)	PDF
$\gamma$ -FeO(OH) Lepidocrocita -	3.152	(0 4 0)	14.15	Ortorrónica	a = 3.87 b = 12.51 c = 3.06	74-1877
	2.362	(1 1 1)	19.03			
	2.125	(0 6 0)	21.25			
	1.845	(2 2 0)	24.68			
	1.645	(2 4 0)	27.92			
	1.454	(1 8 0)	31.99			
	1.384	(1 2 2)	33.82			
	1.314	(1 4 2)	35.89			
	1.200	(2 0 2)	39.93			
	1.151	(3 3 1)	42.01			
	1.088	(3 6 0)	45.07			
	1.077	(0 8 2)	45.66			

Tabla 3. Datos cristalográficos obtenidos a través de TEM correspondientes a las fases lepidocrocita y akaganeita, T=85 ± 3 °C						
SAED	d(Å)	(hkl)	$\theta$	celda	Parámetro de red (Å)	PDF
$\gamma$ -FeO(OH) Akaganeita	1.938	(1 1 1)	23.42	Ortorrónica	a = 3.87 b = 12.51	00-0080093
	1.223	(2 2 0)	39.04			
$\gamma$ -FeO(OH) Lepidocrocita	3.196	(1 2 8)	13.95	Ortorrónica	a = 3.87 b = 12.51 c = 3.06	74-1877
	3.091	(0 4 0)	14.43			
	2.447	(1 4 0)	18.35			
	1.893	(0 5 1)	24.01			
	1.850	(2 2 0)	24.61			
	1.493	(0 2 2)	31.06			
	1.422	(2 6 0)	32.80			
	1.352	(2 5 1)	34.73			
	1.209	(1 9 1)	39.58			
	1.164	(1 6 2)	41.43			
1.130	(3 3 1)	42.98				