

## Productos de corrosión formados en ambiente marino: vinculación de variables estructurales y potencial de corrosión<sup>(\*)</sup>

M. Ohanian\*, R. Caraballo\*\*, E.A. Dalchiele\*\*, G. Guineo-Cobs\*,  
V. Martínez-Luaces\* y E. Quagliata\*\*

**Resumen** Se caracteriza, electroquímica y estructuralmente, la capa de productos de corrosión formada sobre acero de baja aleación en ambiente marino subtropical y marino subpolar antártico. Las muestras de prueba provienen del proyecto internacional MICAT. Los resultados sugieren la formación de óxidos y oxihidróxidos, con bajo grado de cristalinidad y que no presentan características protectoras sobre el metal. Se estudia la evolución de los resultados, analizando el efecto de los dos ambientes presentados, con similares características de polución pero con diferentes características climáticas. Se analiza la vinculación de concentración de fases y potencial de corrosión mediante métodos gráficos, con el objetivo de ajustar modelos cualitativos.

**Palabras clave** Corrosión atmosférica. Espectroscopía Mössbauer. Potencial de corrosión. Productos de corrosión. Diagramas dendríticos.

### Corrosion products formed from marine environments: structural variables and corrosion potential vinculation

**Abstract** Structural and electrochemical analysis of rust formed from low alloy steel was performed. The samples, generated in the framework of MICAT project, were exposed in two marine environments: subtropical and sub polar Antarctic. The results suggested the formation of oxides and oxihydroxides of low crystallinity and poor protective properties. The evolution of the results is analyzed taking into account the different environments. The electrochemical activity and phases concentration of corrosion products are analyzed by cluster diagrams with the objective of adjusting qualitative models.

**Keywords** Atmospheric corrosion. Mössbauer spectroscopy. Corrosion potential. Atmospheric corrosion. Corrosion products. Clusters analysis.

## 1. INTRODUCCIÓN

El proyecto internacional MICAT (Mapa Iberoamericano de Corrosividad Atmosférica)<sup>[1]</sup> tuvo como principal objetivo la caracterización de las agresividades atmosféricas en Ibero-América. La metodología de trabajo consistió en la exposición de cupones metálicos, registrándose las variables meteorológicas y de polución de las atmósferas ensayadas. En el marco de dicho MICAT, se han desarrollado estudios de corrosión en dos ambientes marinos: subtropical (Punta del Este) y subpolar antártico (Base Científica Antártica Artigas (BCAA))-. El estudio de los productos de corrosión formados en dichas estaciones de ensayo, con

similar deposición de contaminantes, arroja conclusiones acerca de la influencia climática sobre el proceso de corrosión<sup>[2]</sup>.

En el presente estudio<sup>[1]</sup> se realiza un análisis de la formación y transformación de los productos de corrosión en función del tiempo de exposición. Asimismo, se analiza la posibilidad de establecer relaciones, estadísticamente válidas, entre concentración de productos de corrosión generados y grado de protección frente al proceso corrosivo que los mismos proporcionan a la superficie metálica. La metodología comprende la descripción de la capa de productos de corrosión en dos aspectos fundamentales: caracterización de fases presentes utilizando técnicas de identificación y análisis

(\*) Trabajo recibido el día 22 de junio de 2004 y aceptado en su forma final el día 16 de marzo de 2005.

(\*) Instituto de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, UDELAR. J. Herrera y Reissig 565. CP 11200, Montevideo, Uruguay.

(\*\*) Instituto de Física, Facultad de Ingeniería, UDELAR. J. Herrera y Reissig 565. CP 11200, Montevideo, Uruguay.

(espectroscopía Mössbauer, difracción de rayos X) y determinación de características protectivas mediante técnicas electroquímicas (potencial de corrosión, resistencia a la polarización lineal y ruido electroquímico)<sup>[3]</sup>. Para el estudio electroquímico, se informan en este trabajo exclusivamente resultados de potencial de corrosión, el resto de los parámetros determinados presentó excesiva dispersión<sup>[4]</sup>. Los resultados de identificación y cuantificación de fases presentes en la capa de herrumbre, así como su potencial de corrosión, se analizan en función de variables atmosféricas y tiempo de exposición. Se realiza una vinculación cualitativa de los parámetros determinados mediante algoritmos de análisis exploratorio de datos. Los resultados se expresan en diagramas dendríticos con el fin de buscar vinculaciones de tipo cuantitativo.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

Las atmósferas ensayadas corresponden a los lugares denominados Base Científica Antártica Artigas (BCAA) (Lat: 62° 10 S, Long: 58° 50 W, Elev: 17,2 m OSL, SO<sub>2</sub>: <0,05 mg/m<sup>2</sup>d, Cl<sup>-</sup>: 160 mg/m<sup>2</sup>d, RH: 90%) y Punta del Este (Lat: 34° 58 S, Long: 54° 57 W, Elev: 16,4 m OSL, SO<sub>2</sub>: 3,95 mg/m<sup>2</sup>d, Cl<sup>-</sup>: 144 mg/m<sup>2</sup>d, RH: 78%), clasificados como C4, de acuerdo a la norma ISO9223<sup>[3]</sup> en relación a su categoría de corrosividad. En el presente trabajo se utilizan dos intervalos de exposición diferentes: 12-48 meses y 1-12 meses. Para el sitio antártico, se exponen dos series anuales, iniciadas a distintos tiempos, con el propósito de estudiar la dispersión de resultados respecto a las condiciones temporales de exposición.

Los detalles del cronograma de exposición pueden verse en la tabla I.

Las probetas (acero de bajo carbono, en geometría plana) se preparan (decapado químico) y exponen en bastidores enfrentados a la dirección de vientos predominantes, con 45° de inclinación respecto al suelo, de acuerdo a los lineamientos del

**Tabla I.** Cronograma de exposición

*Table I. Schedule of exposition*

Serie	Sitio	Duración (meses)	Fecha de inicio
PE1	Punta del Este	48	7/94
PE2	Punta del Este	12	6/98
BCAA1	BCAA	48	5/92
BCAA2	BCAA	12	1/97
BCAA3	BCAA	12	5/98

proyecto MICAT, cuyo detalle experimental puede encontrarse en bibliografía<sup>[1]</sup>.

El análisis químico elemental de las distintas partidas de aceros utilizadas en las series de exposición puede observarse en la tabla II.

Cuando el ciclo de exposición finaliza, los productos de corrosión formados se remueven, mediante raspado, de una pequeña área de la probeta y son destinados a estudios Mössbauer y de difracción de rayos X (DRX). El procedimiento se realiza en forma separada para cada una de las caras de la probeta (arriba y abajo), que son analizadas independientemente. El resto de la probeta se destina a estudios electroquímicos.

### 2.1. Espectroscopía Mössbauer

Los espectros Mössbauer se obtienen utilizando un analizador multicanal Oxford PCA3. La fuente de radiación empleada es de <sup>57</sup>Co – γ 14,4 KeV – en una matriz de rodio, utilizándose para la detección un contador proporcional de Xe-CO<sub>2</sub>. Los desplazamientos isométricos se miden respecto al α – Fe.

Las determinaciones se realizan a temperatura ambiente y en geometría de transmisión. Los datos experimentales se tratan con el programa Normos Distribution® que opera mediante ajustes de curvas lorentzianas. Los sitios cristalinos se modelan con dobletes cuadrupolares, y las distribuciones magnéticas de campo mediante sextetes. Para conocer el grado de verosimilitud del ajuste se utiliza

**Tabla II.** Análisis químico elemental del sustrato original

*Table II. Elemental chemical analysis of original substrate*

	Mn (%)	Cr (%)	Ni (%)	Cu (%)	C (%)	Si (%)	Mo (%)
PE1	0,22	0,0065	0,009	0,011	0,05	<0,05	<0,03
BCAA1	0,35	0,0077	0,018	0,008	0,05	<0,05	<0,03
PE2, BCAA2-3	0,28	0,0051	0,003	0,005	0,05	<0,05	<0,03

el estadístico  $\chi^2$ , tomando un intervalo de confianza del 95%. Para el cálculo de concentraciones de las fases presentes, se asume igualdad de sus fracciones libres de retroceso. Se estudia la variabilidad de las concentraciones de los productos de corrosión obtenidos por espectrometría Mössbauer, analizando la dispersión de resultados provenientes de determinaciones sobre distintos puntos de una única probeta. En la determinación de los intervalos de confianza se supone distribución normal de los resultados.

## 2.2. Análisis de difracción de rayos X (DRX)

Se realizan análisis DRX en difractómetro Seifert, Scintag PAD II— sobre una selección de muestras. Los difractogramas se realizaron por el método de polvo, detector Geiger, barrido de 15 a 60° en 2- $\theta$ , velocidad de barrido en pasos de 0,04°, 4 s por paso, tubo de cobre, (Cu K $\alpha$  0,1541 nm).

## 2.3. Potencial de corrosión

Se determina el potencial de corrosión con el fin de caracterizar la actividad electroquímica de la superficie. Las determinaciones se realizan en circuito abierto, en una celda de corrosión de vidrio, utilizando como electrolito una solución de sulfato de sodio 0,1 M. Se mide el potencial de corrosión, después de 1 h de inmersión, respecto a un electrodo de referencia de calomelanos saturado (SCE). En las determinaciones, se utiliza interfase electroquímica ACM Gill 8 AC, acoplada a un ordenador personal.

Para realizar el cálculo de incertidumbre del parámetro electroquímico determinado, se realizan repeticiones sobre distintos puntos de una misma probeta. Se supuso una distribución normal de resultados.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1. Espectroscopía Mössbauer

Todos los espectros obtenidos presentan similares características, exhibiendo un definido doblete central y sextete magnético difuso<sup>[6]</sup>. En la figura 1 se puede observar el espectro correspondiente a la probeta 65 cara de abajo (Punta del Este, 3 meses de exposición). La parte no magnética del espectro se analiza admitiendo la existencia de dos dobletes superpuestos. El primero de ellos (con desplazamiento isomérico (IS) de 0,36–0,37  $\text{mms}^{-1}$

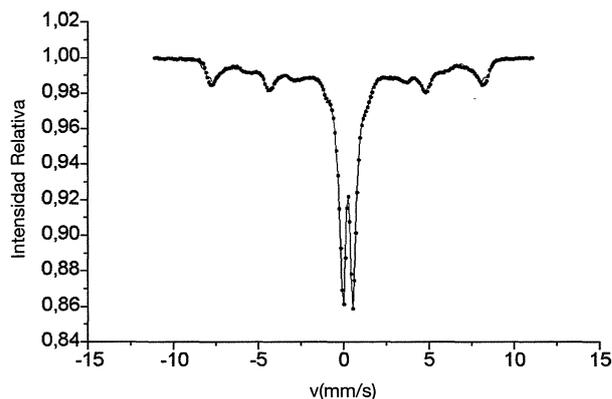


Figura 1. Espectro Mössbauer correspondiente a probeta expuesta 3 meses en estación Punta del Este.

Figure 1. Mössbauer spectrum for Punta del Este test site, 3 months of exposure.

y desdoblamiento cuadrupolar (QS) de 0,52  $\text{mms}^{-1}$ ), se asocia a la presencia de lepidocrocita y goethita superparamagnética<sup>[7]</sup>. No es posible la cuantificación de la concentración relativa de estas dos fases, ya que sólo se realizaron las medidas a temperatura ambiente. El segundo doblete podría corresponder a ferrihidrita y goethita superparamagnética, con IS de 0,35  $\text{mms}^{-1}$  y QS mayor al anterior: 0,80–0,88  $\text{mms}^{-1}$ <sup>[8]</sup>.

La parte magnética del espectro se ajusta utilizando dos distribuciones de campo (HMFD). Al tener los valores de QS un alto intervalo de incertidumbre, no se realiza su ajuste, fijándose a valores obtenidos de literatura<sup>[7]</sup>: -0,26  $\text{mms}^{-1}$  para goethita y 0,05  $\text{mms}^{-1}$  para maghemita. El primer HMFD presenta un campo magnético cuya distribución de probabilidad se encuentra en el rango de 10 a 36 T e IS de 0,32–0,34  $\text{mms}^{-1}$ . Esta distribución de campo confirma la presencia de goethita<sup>[7]</sup>.

La segunda HMFD se encuentra en el rango de 46 a 51 T, teniendo un desplazamiento isomérico de 0,37  $\text{mms}^{-1}$ . La distribución de probabilidad de campo presenta un pico ancho a 49 T, que puede atribuirse a maghemita<sup>[8]</sup>. Este pico a 49 T, en algunas probetas, presenta un hombro, que se puede atribuir a una pequeña concentración de magnetita. No es posible realizar la cuantificación de estas dos fases, si las hubiere, mediante espectroscopía Mössbauer.

Las HMFD (no bien definidas, anchas y con máximos locales) hacen pensar en una cristalografía no bien definida (la cual, varía en el espacio), con algunas configuraciones más probables, de tamaño de partícula pequeño, aumentando los

efectos de borde y, por tanto, el achatamiento de los picos.

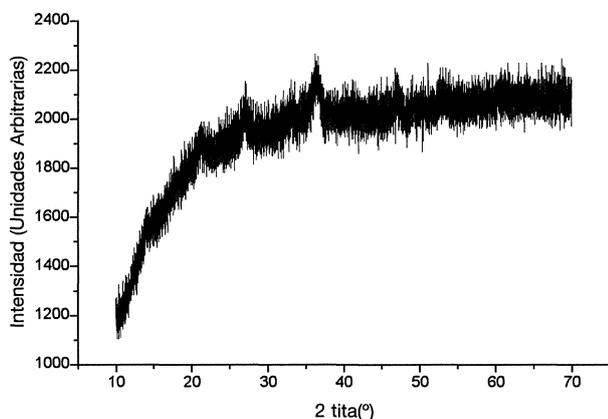
En el estudio de repetibilidad realizado para determinaciones de concentración de goethita en diferentes zonas de una misma probeta, se observa una desviación estándar de 4 %. El intervalo de confianza al 95 % corresponde al 16 % de la medida de goethita informado.

### 3.2. Difracción de rayos X

Todos los difractogramas (de ambos ambientes y distinto tiempo de exposición) de las muestras ensayadas, presentan características similares: picos anchos con una muy baja relación señal/ruido. Esta característica de los espectros puede ser asignada a la pobre cristalinidad de los productos de corrosión formados. Es posible identificar la presencia de lepidocrocita ( $36,3^\circ$ ,  $43,2^\circ$ )<sup>[9]</sup>, tal vez explicada por su alta concentración, de acuerdo a resultados de los análisis Mössbauer. No se aprecian los picos característicos de goethita en ninguno de los espectros DRX obtenidos. La falta de picos de goethita indicaría que el doblete Mössbauer de IS  $0,36-0,37$   $\text{mms}^{-1}$  correspondería, al menos mayoritariamente, a lepidocrocita<sup>[10]</sup>. Tampoco se observan los picos correspondientes a ferrihidrita y maghemita. En la figura 2 se puede apreciar un difractograma típico obtenido, observándose las características mencionadas, así como la deriva de la línea de base debida a la fluorescencia del hierro.

### 3.3. Potencial de corrosión

La evolución de los potenciales de corrosión para las distintas series de exposición se presentan en la



**Figura 2.** Difractograma obtenido para muestra expuesta tres meses en BCAA.

Figure 2. XRD BCAA test site, 3 months of exposure.

serie de figuras 3 a 7. Todas las probetas de las distintas series presentan como característica común su potencial por debajo de  $-250$  mV, vs SCE (límite arbitrario, considerando la evolución de hidrógeno en condiciones normales como reacción catódica, para condiciones de actividad de la superficie).

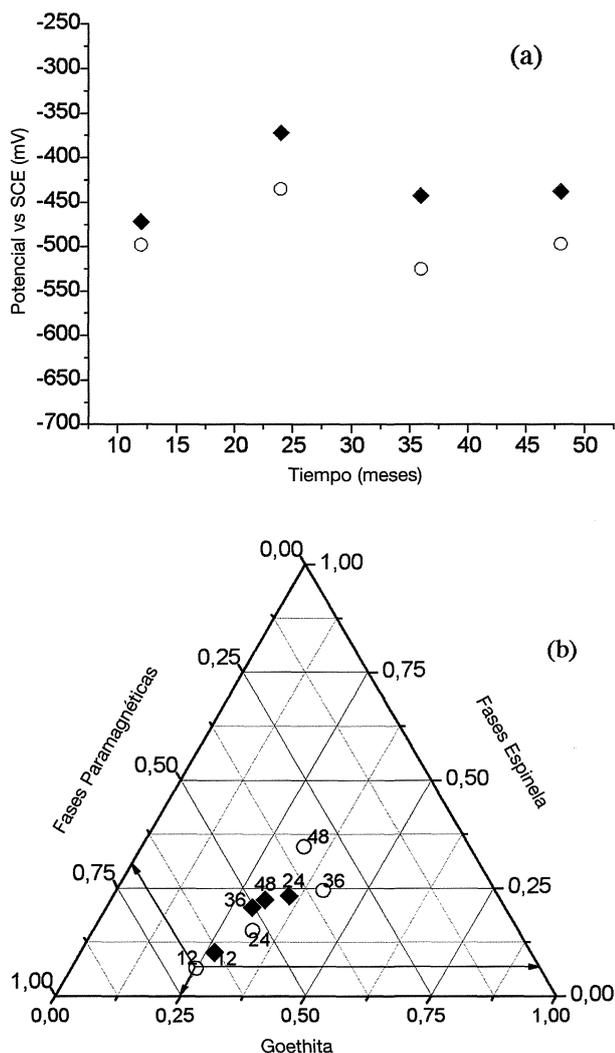
El intervalo de incertidumbre, con un nivel de significación del 95 %, determinado para el potencial de corrosión representa un 8% de los valores informados.

### 3.4. Análisis de transformación de productos de corrosión a través de resultados de potencial de corrosión y espectroscopía Mössbauer

#### 3.4.1. Serie PE1 (Punta del Este, duración de exposición: 48 meses)

En la figura 3 a) se presenta la evolución del potencial de corrosión (variable termodinámica) respecto al tiempo para PE1. Los potenciales de corrosión se encuentran a lo largo de la serie, oscilando en el entorno de  $-450$  mV, aumentando hacia los 24 meses para, después, bajar a los 36 meses y, posteriormente, incrementar su valor hacia el final de la serie. Los potenciales correspondientes a la cara de abajo presentan valores levemente inferiores a los correspondientes a la cara de arriba. Los productos de corrosión formados en la cara inferior generan una superficie más activa respecto a la de la cara superior, evidenciando la influencia de los factores geométricos (y, por consiguiente, la diferente deposición de contaminantes, radiación y humedad entre caras).

En los diagramas ternarios de la figura 3 b) se puede observar la evolución de la concentración de productos de corrosión, con el tiempo en meses como parámetro, para las caras de arriba y abajo. En los tres ejes se representa la concentración de goethita (eje inferior), fases paramagnéticas (lepidocrocita + ferrihidrita) (eje arriba, izquierda) y fases con estructura tipo espinela (maghemita + magnetita) (eje arriba, derecha). Lectura del ternario: cara de abajo 12 meses (el punto inferior y más a la izquierda) corresponde a una concentración de goethita 24,9 %, de fases paramagnéticas 68,6 % y de fases espinela 6,5 % (dirección de lectura indicada con flechas). La elección del agrupamiento de fases tiene su explicación en la semejanza de características de los espectros Mössbauer<sup>[10]</sup>.

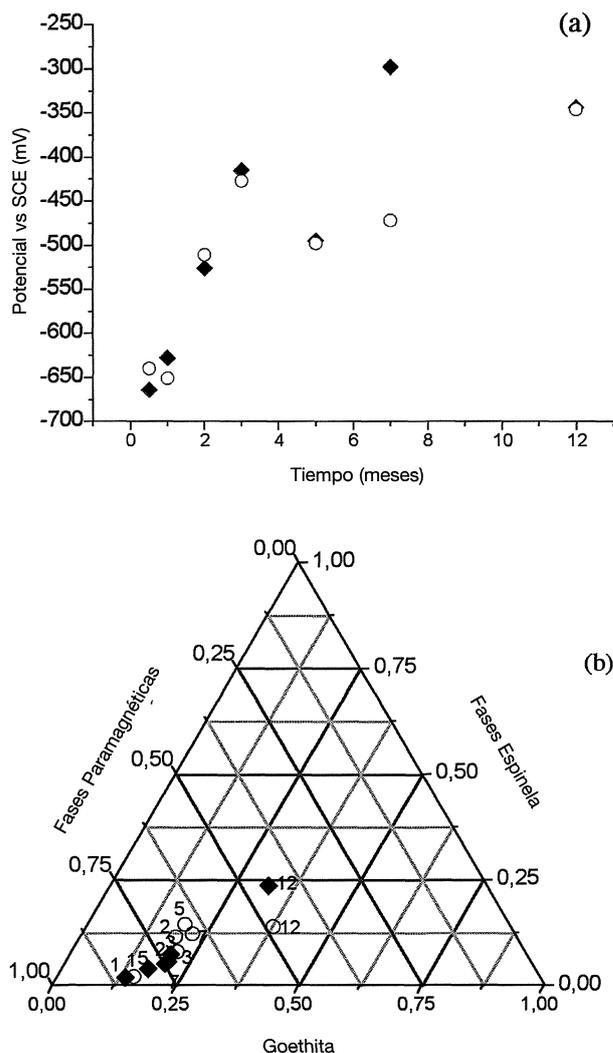


**Figura 3.** Serie PE1: a) Potencial de corrosión vs. tiempo de exposición; b) Evolución de la concentración de fases con tiempo de exposición como parámetro (meses). (◆ Cara de arriba; ○ Cara de abajo).

Figure 3. PE1 Serial: a) Corrosion potential vs. exposure time; b) Evolution of concentration phases with time of exposure as an parameter (months). (◆ face up; ○ face down).

Salvo para el caso de cara de arriba 24 meses, se puede observar una tendencia con el tiempo, correspondiente a una disminución de las fases paramagnéticas y un aumento de las fases goethita y tipo espinela.

No hay un patrón definido de evolución de concentración de productos de corrosión entre cara de arriba y de abajo. La influencia geométrica crece con el tiempo de exposición, tal como se puede apreciar en la figura 4 b). En efecto, la diferencia en concentración de productos de corrosión entre caras es mayor a mayores períodos de exposición.



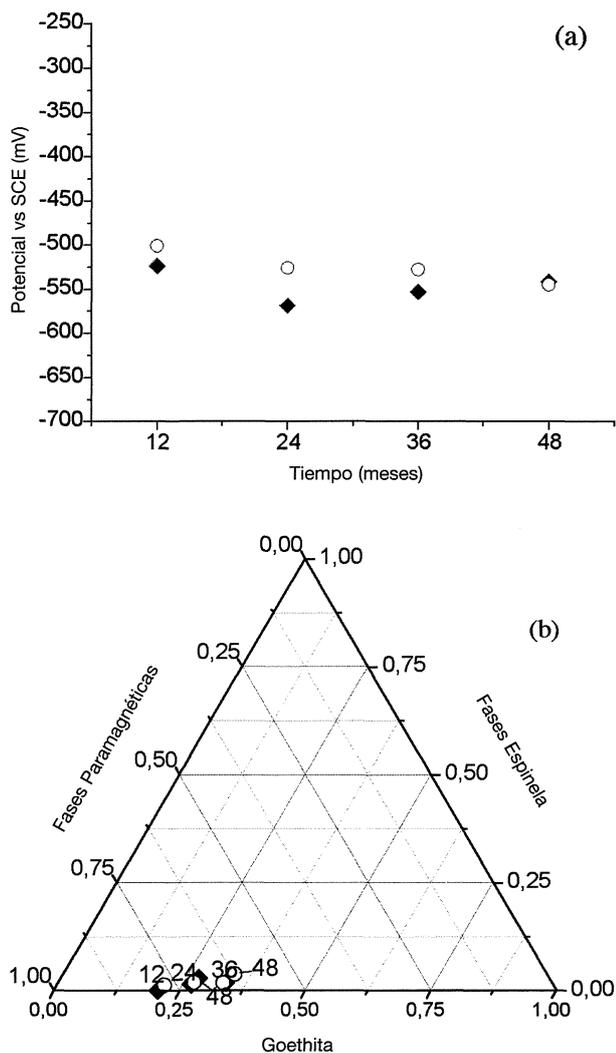
**Figura 4.** Serie PE2: a) Potencial de corrosión vs. tiempo de exposición; b) Evolución de la concentración de fases con tiempo de exposición como parámetro (meses). (◆ Cara de arriba; ○ Cara de abajo).

Figure 4. PE2 Serial: a) Corrosion potential vs. exposure time; b) Evolution of concentration phases with time of exposure as an parameter (months). (◆ face up; ○ face down).

### 3.4.2. PE2 (Punta del Este, duración de exposición: 12 meses)

En la figura 4 se aprecia la evolución de los potenciales de corrosión y porcentaje de productos de corrosión, para la serie PE2.

Los potenciales de corrosión presentan una clara evolución de valores, desde -650 mV (aproximadamente el potencial de hierro desnudo) hasta llegar a valores cercanos a -350 mV, hacia el año de exposición. La evolución es rápida al principio de la exposición, alcanzando una meseta hacia el final del año. Este comportamiento es atribuible a



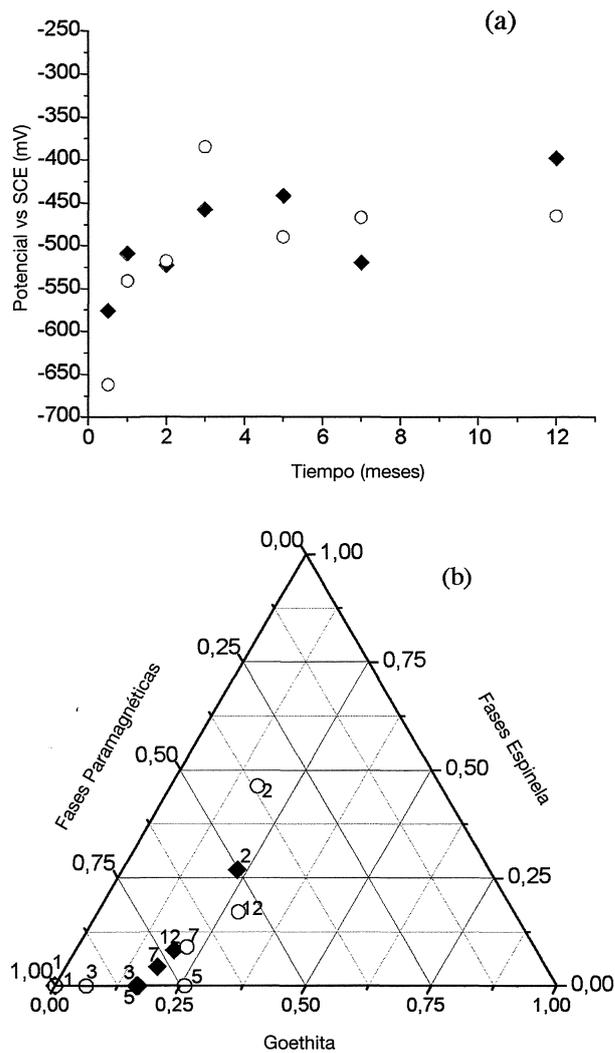
**Figura 5.** Serie BCAA1: a) Potencial de corrosión vs. tiempo de exposición; b) Evolución de la concentración de fases con tiempo de exposición como parámetro (meses). (◆ Cara de arriba; O Cara de abajo)

Figure 5. BCAA1 Serial: a) Corrosion potential vs. exposure time; b) Evolution of concentration phases with time of exposure as an parameter (months). (◆ face up; O face down).

la formación de una capa de productos de corrosión, la cual modifica las características electroquímicas de la superficie. La capa de productos de corrosión actúa como barrera al pasaje de agua, poluentes y productos. Sin embargo, este efecto de protección no es suficiente y la superficie sigue siendo activa frente al fenómeno corrosivo, como revelan los valores de potencial encontrados.

No se aprecian diferencias significativas entre los potenciales de las caras, salvo los determinados para 7 meses.

Las concentraciones de productos de corrosión, muestran una evolución con el tiempo, desde va-



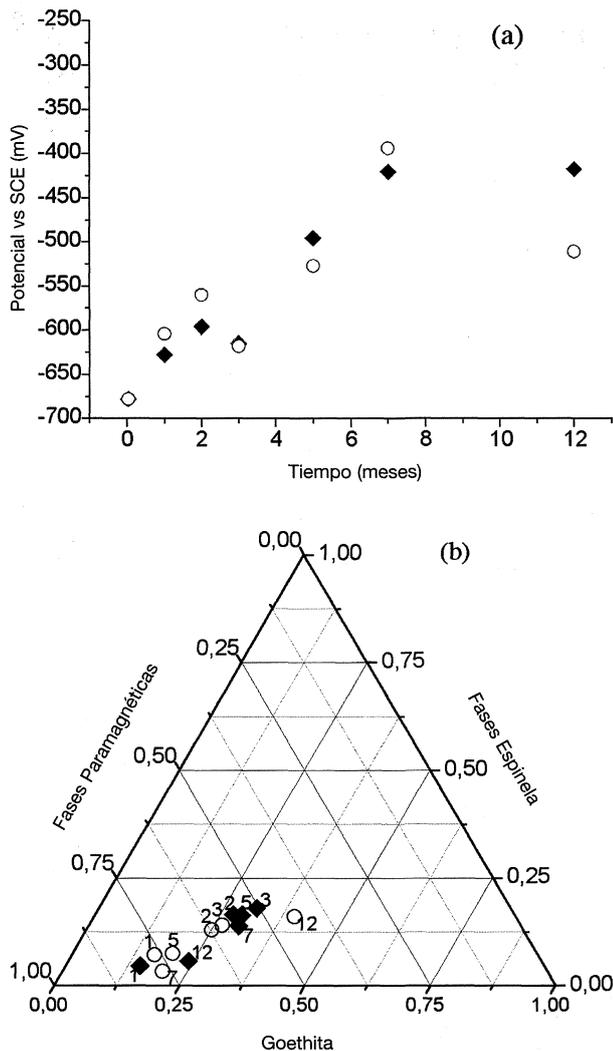
**Figura 6.** Serie BCAA2: a) Potencial de corrosión vs. tiempo de exposición; b) Evolución de la concentración de fases con tiempo de exposición como parámetro (meses). (◆ Cara de arriba; O Cara de abajo)

Figure 6. BCAA2 Serial: a) Corrosion potential vs. exposure time; b) Evolution of concentration phases with time of exposure as an parameter (months). (◆ face up; O face down).

lores iniciales de, aproximadamente, 85 % de fases paramagnéticas, con aumento de las otras dos fases. Hacia el año de exposición la concentración de fases paramagnéticas es de, aproximadamente 50 %.

### 3.4.3. BCAA1 (Base Científica Antártica Artigas, duración de exposición: 48 meses)

En la figura 5 a) se representan los valores de potencial de corrosión para BCAA1. Los valores son algo menores que para la serie PE1, situándose en el entorno de -600 a -650 mV, lejanos al límite



**Figura 7.** Serie BCAA3: a) Potencial de corrosión vs. tiempo de exposición; b) Evolución de la concentración de fases con tiempo de exposición como parámetro (meses). (◆ Cara de arriba; ○ Cara de abajo)

Figure 7. BCAA3 Serial: a) Corrosion potential vs. exposure time; b) Evolution of concentration phases with time of exposure as an parameter (months). (◆ face up; ○ face down).

mencionado de  $-250$  mV. No se presenta una evolución marcada durante los 48 meses de exposición. El potencial de la cara de abajo es, hasta los tres años de exposición, levemente superior al de la cara de arriba, contrariamente al comportamiento observado en PE1. El diferente comportamiento de cada ambiente marino evidencia la influencia del factor climático en el proceso de corrosión atmosférica<sup>[11]</sup>. El efecto erosivo (viento y ciclos de formación de capas de hielo) en BCAA, desprende los productos de corrosión formados. Este efecto mecánico tiene mayor influencia en la cara de arriba.

La concentración de los productos de corrosión (Fig. 5 b)), se agrupa en una pequeña región del diagrama (alrededor de 75 % de paramagnéticos, 25 % de goethita y cantidades despreciables de fases tipo espinela). Hacia los 4 años hay un pequeño incremento de goethita. Las concentraciones halladas son similares a las encontradas en las series de cortos tiempos de exposición (como se podrá observar en las figuras 6 y 7, correspondientes a BCAA2 y BCAA3) y, por tanto, se estaría, permanentemente, en condiciones casi iniciales, reafirmando la hipótesis de la influencia erosiva.

#### 3.4.4. BCAA2 (Base Científica Antártica Artigas, duración de exposición: 12 meses)

Los potenciales de corrosión presentan la evolución ya vista, desde  $-650$  mV para el inicio de la serie a, aproximadamente,  $-450$  mV (figura 6 a)). La concentración de los productos de corrosión evoluciona a partir de valores de 100 % de fases paramagnéticas, con un aumento posterior de las fases goethita y tipo espinela. A los dos meses de exposición se presentan valores altos de las fases antes mencionadas, como se puede ver en la figura 6 b). Para los tres meses de exposición, los parámetros estudiados presentan los valores casi iniciales (75 % de paramagnéticos), permaneciendo en dicha zona del ternario durante el período de exposición.

#### 3.4.5. BCAA3 (Base Científica Antártica Artigas, duración de exposición: 12 meses)

La evolución de los valores de potencial de corrosión y concentración de productos de corrosión (Fig. 7) no presenta diferencias respecto a BCAA2: evolución de los valores de potencial desde  $-750$  mV a  $-450$  mV. Por otra parte, no hay un patrón definido respecto a los resultados obtenidos entre caras siendo, por tanto, la influencia geométrica no relevante.

Para los 12 meses de exposición, los valores de concentración de fases tipo espinela, si bien se encuentran en porcentajes bajos (alrededor de 10 %), no presentan las magnitudes casi despreciables encontradas en BCAA1. El mismo comportamiento presenta BCAA2 para 12 meses de exposición. Una posible explicación a esta observación sería la diferencia en la concentración de microaleantes en las partidas de acero utilizadas (Tabla II). El aumento de la concentración de elementos de aleación en BCAA1 (Tabla II) beneficia la formación de compuestos más amorfos.

### 3.5. Análisis de resultados mediante agrupamientos de variables (clusters)

El análisis de clusters abarca diferentes algoritmos de clasificación usados en la exploración de datos. El método de agrupar (clusters) en dendogramas utiliza las distancias entre objetos para formar los grupos. Estas distancias se aplican a espacios de una o de múltiples dimensiones. La manera más directa de hallar las distancias entre objetos en un espacio multidimensional es calcular las distancias euclidianas. Por ejemplo, si se está en el espacio de dos o tres dimensiones, esta medida corresponde a la distancia geométrica entre objetos<sup>[12]</sup>.

En el presente estudio se emplea este tipo de análisis, usando el programa Statistica 6.0 ®. Las variables utilizadas son: el tiempo de exposición, el potencial de corrosión y la fracción de fases determinadas por espectroscopía Mössbauer. Con el fin de que las distancias sean comparables se optó por normalizarlas. El tiempo de la exposición y el potencial de corrosión fueron normalizados mediante división entre 48 (máximo tiempo de exposición en meses) y  $-750$  (aproximadamente, el potencial en el mV de hierro desnudo), respectivamente. El análisis se realiza en cada una de las series de exposición por separado, pudiéndose visualizar el resultado del mismo en la figura 8.

De allí, surgen algunos patrones que son repetitivos para las distintas series. Existen claramente dos grupos de vinculación de parámetros: potencial de corrosión y compuestos paramagnéticos, por un lado, y estructuras con actividad magnética (fases espinela y goethita), por otro. El parámetro tiempo se agrupa con las variables según la duración experimental. Para las series de 1 a 12 meses de exposición (Figs. 9 b), d) y e)), el tiempo se halla fuertemente vinculado a las fases magnéticas, incluso, con mayor vinculación con alguna de las dos fases que la existente entre ellas. Para las series de exposición de hasta 4 años (Figs. 9 a) y c)), la vinculación del tiempo parece perderse teniendo, para Punta del Este (Fig. 9 a), un agrupamiento entre potencial-paramagnéticos y fases magnéticas antes que con el tiempo. Para BCAA1 (Fig. 9 c) potencial-paramagnéticos se vincula antes con el tiempo que con las fases magnéticas.

El potencial de corrosión disminuye a partir del potencial de hierro desnudo (en valor absoluto, recuérdese que el potencial fue normalizado) en cuanto transcurre la exposición por la protección dada por la capa de productos de corrosión. En

igual sentido las concentraciones de fases paramagnéticas son, inicialmente, predominantes y disminuyen progresivamente.

Las fases magnéticas aumentan en concentración (con tendencia creciente con el tiempo), aparentemente por transformación de las fases paramagnéticas. Dicha transformación parece detenerse para mayores tiempos de exposición, como se presenta en el caso de BCAA1 (Fig. 5 b), lo que no podría afirmarse para una atmósfera más cálida, como sucede en el caso de Punta del Este (Fig. 3 b).

A partir de los agrupamientos de variables hallados en los diagramas de clusters, se analizan gráficamente los vínculos posibles: el potencial de corrosión con la concentración de fases paramagnéticas en las dos series de largos tiempos de exposición (Fig. 9) y las fases espinela con el tiempo de exposición en las series de un año de duración (Fig. 10).

A partir de un análisis visual cualitativo de las figuras 9 y 10, se aprecia que las variables que tendrían mayor vinculación (a partir de los dendogramas) no podrían ser correlacionadas a través de un modelo de regresión.

## 4. CONCLUSIONES

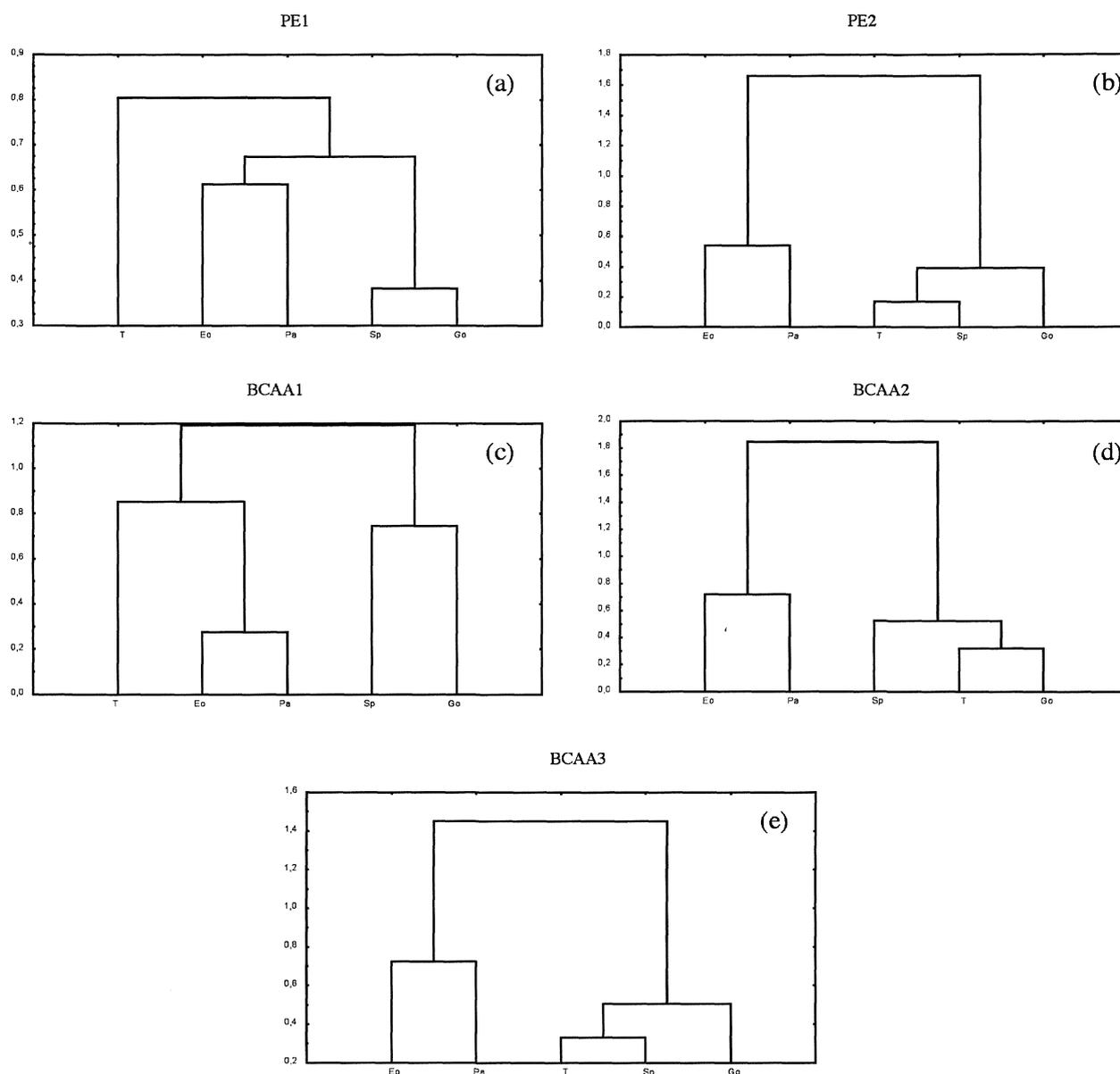
En ambos ambientes los productos de la corrosión presentan una pobre cristalinidad, informándose de la presencia de los mismos a través de las características promedio de sus espectros Mössbauer, cercanas a valores de compuestos puros reflejados en la literatura. La baja cristalinidad se confirma a través de difractogramas DRX.

El diferente comportamiento de cada ambiente marino considerado, evidencia la influencia del factor climático en el proceso de corrosión atmosférica.

Para el sitio antártico los componentes mayoritarios son goethita y lepidocrocita. Para largos tiempos de exposición se determinan concentraciones muy pequeñas de compuestos de ordenamiento mayor (maghemita y magnetita). Para muy cortos tiempos de exposición, sólo se encuentran compuestos paramagnéticos.

La influencia de la erosión debida al viento y a la ocurrencia de condensación y desprendimiento de hielo, explicaría estar siempre, en la cercanía a fases iniciales y una ausencia de fases tipo espinela a largos tiempos de exposición.

El comportamiento a largo plazo presenta una relación de fases paramagnéticas y goethita igual a 0,75/0,25



**Figura 8.** Diagramas dendríticos de distancias euclidianas, para variables: potencial de corrosión (Eo), tiempo de exposición (T), fases paramagnéticas (Pa), fases goethita (Go) y fases tipo espinela (Sp). Representaciones para: a) PE1; b) PE2; c) BCAA1; d) BCAA2 y e) BCAA3.

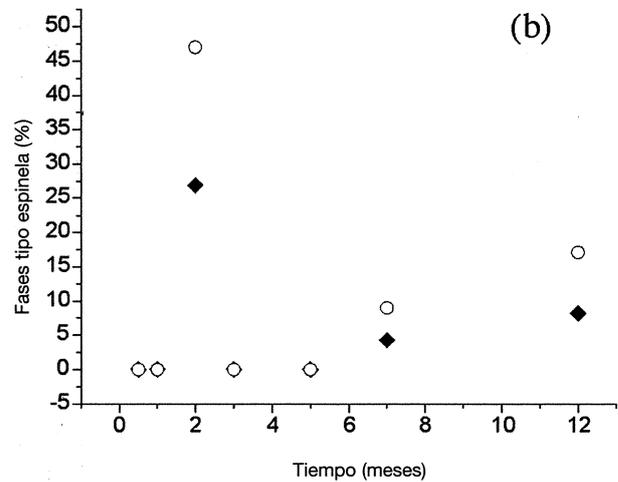
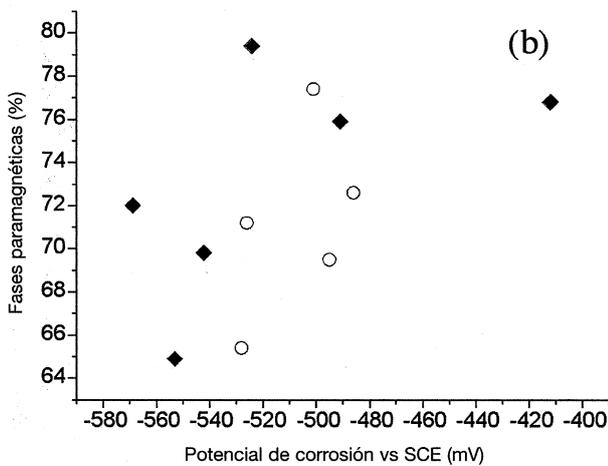
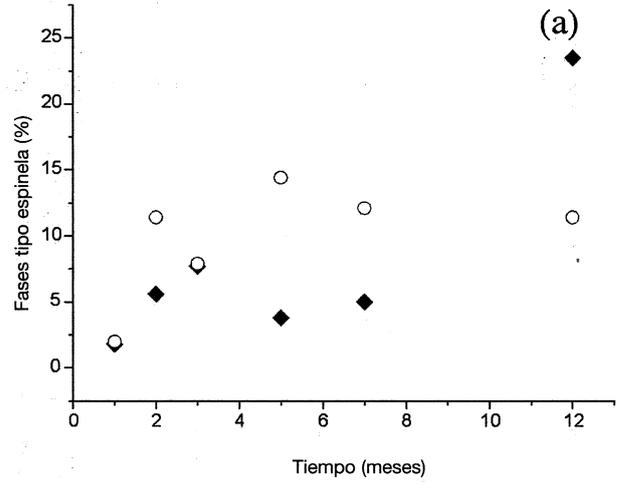
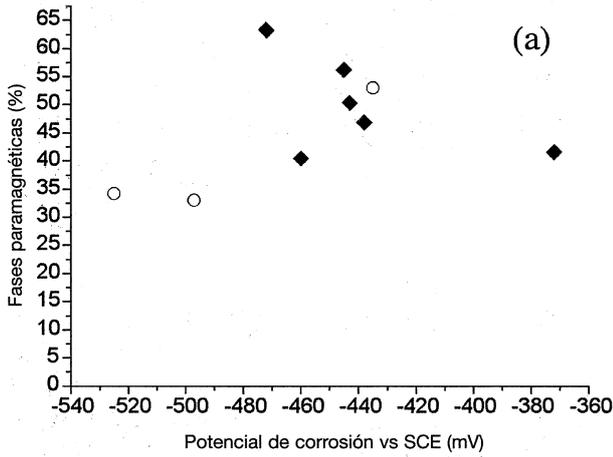
Figure 8. Cluster analysis of Euclidian distances for the variables: corrosion potential (Eo), exposure time (T), paramagnetic phases (Pa), goethite phases (Go) and spinel phases (Sp). Representations for: a) PE1; b) PE2; c) BCAA1; d) BCAA2 and e) BCAA3.

El proceso corrosivo es activo como revelan los potenciales de corrosión.

Los componentes mayoritarios de la oxidación formada en el clima subtropical de Punta del Este, son goethita, maghemita y fases paramagnéticas (lepidocrocita y ferrihidrita). La concentración de los productos de corrosión, a diferencia del comportamiento presentado en BCAA, no se estabiliza: hay una evolución que no se ha detenido en el período experimental analizado. El proceso de co-

rosión es activo, hecho revelado por los potenciales de corrosión obtenidos.

El análisis de dendogramas revela vinculaciones cambiantes según el período experimental considerado. A cortos tiempos, se aprecia un mayor vínculo entre evolución de fases tipo espinela y el tiempo. Para largos tiempos de exposición, el vínculo mayor se manifiesta entre fases paramagnéticas y el potencial de corrosión.



**Figura 9.** Concentración de fases paramagnéticas contra potencial de corrosión para: a) PE1; b) BCAA1. (◆ Cara de arriba; ○ Cara de abajo)

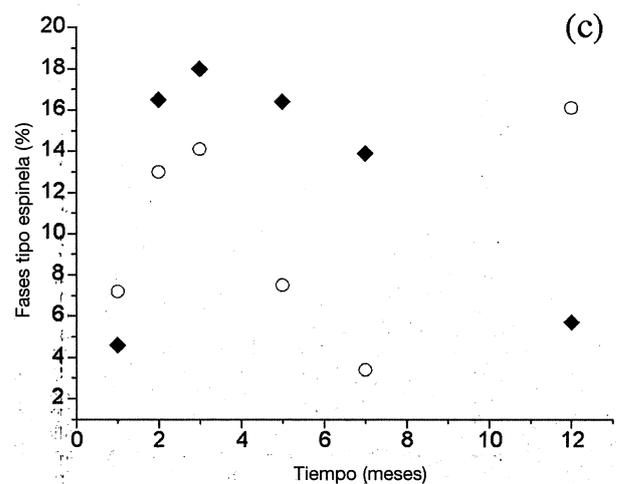
*Figure 9. Paramagnetic phases concentration vs corrosion potential for: a) PE1; b) BCAA1. (◆ face up; ○ face down).*

## Agradecimientos

Los autores agradecen a la Profesora Ing. Susana Rivero, responsable del Proyecto MICAT-Uruguay (origen de los cuerpos de prueba analizados en el presente trabajo).

## BIBLIOGRAFÍAS

- [1] M. MORCILLO *et al.*, *Corrosión y Protección de Metales en las Atmósferas de Iberoamérica – Parte I-Mapas de Iberoamérica de corrosividad atmosférica*, E. Almeida, L., Mariaca, A., Rodríguez, J., Uruchurtu y Veloz (Eds.), CYTED, Madrid, España, 1999, 203-241.
- [2] V. DÍAZ, C. LÓPEZ y S. RIVERO, *Rev. Metal. Madrid* Vol Extr. (2003) 188-193.
- [3] L. SALVADOR, J.M. MIRANDA y O. DOMÍNGUEZ, *Rev. Metal. Madrid* 38 (2002) 180-116.



**Figura 10.** Concentración de fases tipo espinela contra tiempo de exposición para: a) PE2; b) BCAA2; c) BCAA3. (◆ Cara de arriba; ○ Cara de abajo)

*Figure 10. Spinel phases concentration vs exposure time for: a) PE2; b) BCAA2; c) BCAA3. (◆ face up; ○ face down).*

- [4] M. OHANIAN, V. MARTÍNEZ-LUACES y G. GUINEO-COBS, *J. Corros. Sci. and Eng* 7 (2004).
- [5] ISO 9223: ISO, Genève, Switzerland (1990).
- [6] M. OHANIAN, R. CARABALLO, E. DALCHIELE, E. QUAGLIATA, *Hyperfine Interactions*; Kluwer, 148/149, (2003), pp. 193-198.
- [7] N. GREENWOOD, T. GIBB, *Mossbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd, London, (1971) pp. 241.
- [8] *Mössbauer Handbook, Mineral: Data*, Eds. J.G. STEVENS, H. POLLAK, L. ZHE, V.E. STEVENS, R.M. WHITE Y J.L. GIBSON, University of North Carolina, (1983), pp. 74-95.
- [9] *JCPDS Powder Diffraction File*, Internacional Centre for Diffraction Data, Edición cd, (1997).
- [10] J. JAÉN, M. SÁNCHEZ, L. ARAQUE, C. HERNÁNDEZ y A. DE BÓZQUEZ, *Rev. Metal. Madrid Vol Extr.* (2003) 32-37
- [11] J.F. MARCO, M. GRACIA, J.R. GANCEDO, M.A. MARTÍN-LUENGO y G. JOSEPH, *Corros. Sci.* 42 (2000) 753-771
- [12] M.J. GREENACRE, *Theory and Applications of Correspondence Analysis*, Academic Press, London, UK, (1984) 196-202.