



CARACTERIZACIÓN DE LA PÁTINA PROTECTORA DEL ACERO PATINABLE ASTM A709 HPS 70W DEL PUENTE CENTENARIO

Juan A. Jaén¹, Olga Adames², Josefina Iglesias³ y Cecilio Hernández³

¹Universidad de Panamá, Edificio de Laboratorios Científicos-VIP, Lab. N° 105, Depto. de Química Física, ²Universidad de Panamá, Escuela de Química,

³Universidad Tecnológica de Panamá, Laboratorio de Análisis Industriales y Ciencias Ambientales.

RESUMEN

La pátina del acero ASTM A709 HPS 70W de los marcos delta del Puente Centenario fue analizada con espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X y espectroscopia Mössbauer. En general, la pátina está constituida por goethita (α -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH), una fase espinela de magnetita no estequiométrica ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) y/o maghemita (γ - Fe_2O_3) y hematita (α - Fe_2O_3). La hematita, que no es un producto de corrosión usual en corrosión atmosférica, es un óxido muy estable. Con FTIR se identifica también feroxihita (δ' -FeOOH). Una proporción importante, cerca de 50%, es goethita con tamaño de partículas menores a 15 nm. Se concluye que la pátina tiene una composición y características que la hacen protectora contra la corrosión. Se recomienda mantener un programa preventivo de inspección, particularmente de la humedad y acumulación de agua y herrumbre.

PALABRAS CLAVES

Pátina, acero de alto rendimiento, oxihidróxidos y óxidos de hierro, superparamagnetismo, espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier, difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer.

ABSTRACT

The patina of the HPS 70W steel ASTM A709 used in the delta frames of Centennial Bridge was analyzed using Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction and

Mössbauer spectroscopy. In general, the patina is formed by goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH), a spinel phase consisting of non-stoichiometric magnetite ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) and/or maghemite (γ - Fe_2O_3) and hematite (α - Fe_2O_3). Hematite, which is not a usual corrosion product in atmospheric corrosion, is a very stable oxide. FTIR also identified ferroxhyte (δ' -FeOOH). A significant proportion, about 50%, is goethite with particle sizes below 15 nm. It is concluded that the patina, due to its composition and characteristics, is protective against corrosion. We recommend keeping a preventive inspection, particularly of moisture and standing water and rust.

KEYWORDS

Patina, High Performance Steel (HPS), iron oxyhydroxides and oxides, superparamagnetism, Fourier transform infrared spectroscopy, X ray diffraction, Mössbauer spectroscopy.

INTRODUCCIÓN

El puente Centenario es un Puente atirantado con diseño en arpa, que cruza el icónico Canal de Panamá por el Corte Culebra, cerca de las esclusas de Pedro Miguel. Es el segundo puente permanente en cruzar el Canal de Panamá, el primero fue el Puente de las Américas. Miedzybrodzki (2009) analizó críticamente el Puente Centenario desde las perspectivas de sus antecedentes, la profundidad estética y presenta consideraciones sobre su construcción, desempeño, durabilidad y los efectos de la actividad sísmica. En cuanto a la durabilidad de los cables tirantes señala que, dados sus propósitos estructurales primarios y la exposición a un entorno muy húmedo, se protegen de la corrosión usando alambres galvanizados por inmersión en caliente, que son subsecuentemente extruidos en polietileno. Con estas tecnologías, se espera que los cables tirantes tengan una vida útil de 50 años o más (Mehrabi *et al.*, 2010). Los cables individuales que se deterioren pueden ser cambiados con relativa facilidad dada la suficiente redundancia como para eliminar temporalmente y sustituir a los cables actuales de forma segura.

El Puente Centenario tiene una estructura que consta de un único plano de cables, anclados en una viga cajón continua que soporta las fuerzas de tráfico a través del puente. La viga se suspende del plano central de cables, un cable cada 6 m, sobre marcos de acero en forma de delta (“delta frames”) hechos con un acero de alto rendimiento (HPS) ASTM A709, Grado HPS-70W. Existen anclajes prefabricados unidos

a los marcos en forma de delta que sirvieron al postensado de los cables principales. Los aceros HPS pertenecen al grupo de aceros de alta resistencia y baja aleación (HSLA). Tienen bajo contenido de carbono (0.11%) y poseen esfuerzos de fluencia que van desde 485 MPa a 900 MPa, con excelente ductilidad, tenacidad, soldabilidad y resistencia a la corrosión, son excelentes en la construcción de puentes (MacDougall *et al.*, 2004; Azizinamini *et al.*, 2004; Kayser *et al.*, 2006). Aunque el uso de aceros de alta resistencia para la construcción de puentes en Japón se remonta a la década de 1960 (Miki *et al.*, 2002), no es sino hasta 1992 (AASHTO, 2003) cuando se inicio un esfuerzo cooperativo entre la Administración Federal de Carreteras (FHWA), la Marina de los EE.UU., y el American Iron and Steel Institute (AISI) para el desarrollo y fabricación de aceros HPS. El primero en fabricarse, tres años más tarde, fue un HPS de grado 485 MPa, con especificación ASTM A709 grado HPS 485, que en lo sucesivo se denominó HPS 70W. La denominación “W” significa que estos son aceros patinables (“weathering steels”), i.e. capaces de formar una pátina, barrera estable, adherente y protectora contra la corrosión. La adición de Cu, Cr y Ni estabiliza la capa de óxido que se forma cuando se expone a ciclos húmedo y seco, limitando el acceso del oxígeno, la humedad y los contaminantes. Los aceros HPS 70W cumplen con los requisitos de composición para ser usados en la condición sin pintar, dadas por la norma ASTM G101 (ASTM, 1997). Estos índices sugieren que el acero HPS 70W debe tener mejor resistencia a la corrosión que un 50W, aunque esto todavía no se ha comprobado experimentalmente (AASHTO, 2003). Al igual que con otros aceros expuestos a la intemperie, potencialmente se espera un incremento en las tasas de corrosión atmosférica en ambientes continuamente húmedos o agentes corrosivos.

Este trabajo tiene como objetivo establecer las características protectoras de la pátina del acero ASTM A709, grado HPS 70W del Puente Centenario, mediante la determinación espectroscópica de la naturaleza y composición de fases. La caracterización de la pátina se realizó con espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia Mössbauer (EM), y se correlacionó con las propiedades protectoras de la pátina.

PARTE EXPERIMENTAL

Muestras de la pátina de los marcos delta en distintos puntos, según se indica en la Figura 1, fueron proporcionadas por personal de la Universidad Tecnológica de Panamá. Los productos se separaron mecánicamente por raspado. El polvo fue molido en mortero de ágata y luego caracterizado espectroscópicamente. Los difractogramas se obtuvieron en el Instituto de Materiales de la Universidad Autónoma de México (UNAM) con difractómetro Bruker D8 Advance con detector de ángulo Vantek 2000. Los espectros IR se realizaron en un espectrómetro de transformada de Fourier Nicolet Avatar 360 FTIR spectrometer. La resolución de los espectros fue de 4 cm^{-1} . Los espectros Mössbauer se registraron con un espectrómetro convencional de aceleración constante, con una fuente de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ de 10 mCi (370 MBq). Las medidas a bajas temperaturas se realizaron usando un criostato de ciclo cerrado CCS 850 Janis. Los desplazamientos isoméricos se reportan respecto al centroide del $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente. Las evaluaciones se realizaron con el programa Recoil, utilizando líneas de Voigt para los espectros a 298 K y líneas lorentzianas para los espectros obtenidos a 80 K.

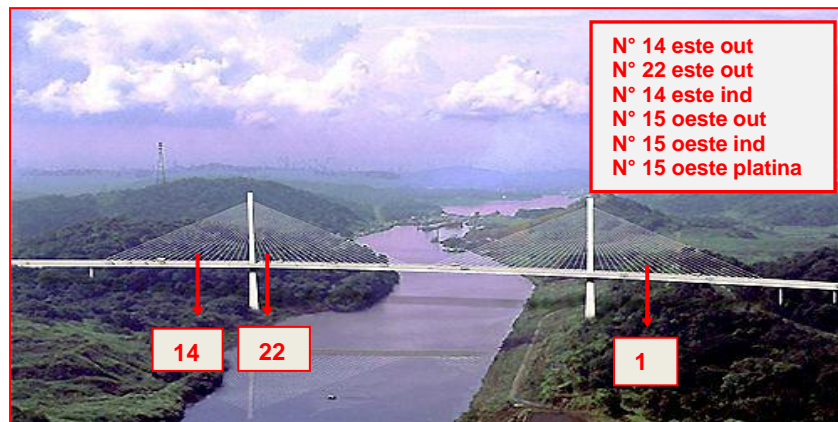


Fig. 1. Ubicación de los puntos de muestreo en el Puente Centenario. La denominación este u oeste se refieren al lado de muestreo, en dirección a Panamá Este o Panamá Oeste. Foto de (Miedzybrodzki, 2009).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El acero de alto rendimiento (HPS) ASTM A709, Grado HPS-70W, usado en los marcos delta del Puente Centenario, fue tratado en fabrica para alcanzar una pátina estable antes del suministro para su instalación. En la Figura 2 se presenta una vista de los marcos delta instalados.



Fig. 2. Marcos con forma de delta (“delta frames”) del Puente Centenario.

Para obtener una identificación básica de los óxidos presentes en la pátina, se registraron los patrones de difracción de rayos X en polvo de muestras seleccionadas, que se muestran en la Figura 3. Los difractogramas se obtuvieron en el rango angular de 4-80°. Aunque la

relación de intensidad de los picos detectados varía, los patrones de rayos X de difracción tenían características similares. El análisis de fases indica que los compuestos cristalinos mayoritarios en las herrumbres provenientes de la pátina del Puente Centenario son los polimorfos de oxihidróxidos férricos goethita (α -FeOOH) y la lepidocrocita (γ -FeOOH), y los óxidos hematita α -Fe₂O₃, magnetita (Fe₃O₄) y/o maghemita (γ -Fe₂O₃).

Las líneas de reflexión de los óxidos magnetita y maghemita están muy próximas entre sí, ambos tiene una estructura cúbica con parámetros de red muy similares, por lo que resulta difícil distinguirlas por esta técnica (Cornell & Schwertmann, 1996). Por espectroscopia infrarroja no se observaron las bandas relativas a la maghemita y si se observaron, aunque bastante ensachadas, las bandas características de la magnetita. Por su parte, espectroscopia la Mössbauer evidenció la presencia de magnetita no estequiométrica. La fórmula química de la magnetita no estequiométrica se puede escribir como Fe_{3-x}O₄, en la que x puede variar, en principio, entre cero (magnetita estequiométrica) y 1/3 (maghemita) (Coey & Morrish, 1971). Ambos compuestos estructuralmente son espinelas inversas ferrimagnéticas. Durante la corrosión atmosférica de aceros, estas espinelas se obtienen como magnetita no estequiométrica (Fe_{3-x}O₄), o en forma totalmente oxidada como maghemita; y en ocasiones como partículas finas paramagnéticas, dependiendo de las condiciones (ambientales o químicas). De este modo, es quizás conveniente interpretar las líneas de reflexión observadas en los difractogramas como magnetita no estequiométrica.

La presencia de α -FeOOH y γ -FeOOH se logró detectar como picos anchos y débiles a través de los picos de mayor intensidad para las fases. Varios picos o no se lograban detectar, o bien se superponen con picos de otras fases presentes. Aunque varias líneas de difracción eran anchas, no se detecta de manera significativa dispersión amorfa. Por lo tanto, las fases de goethita y lepidocrocita no están bien cristalizadas o tienen tamaño pequeño, que se puede calcular mediante un análisis de Rietveld.

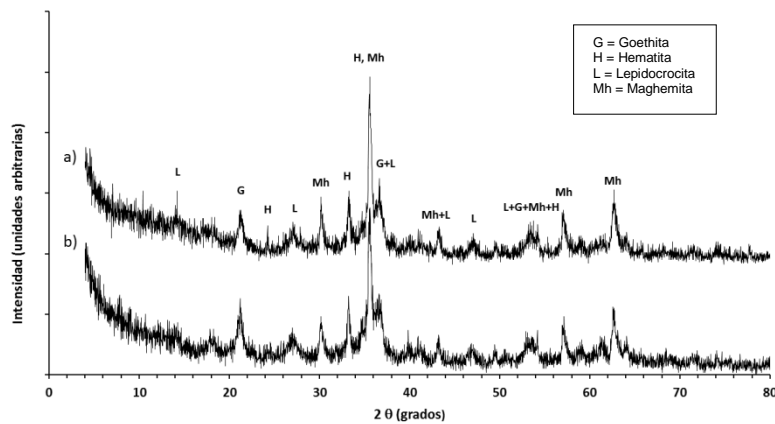


Fig. 3. Difractogramas de Rayos X de las muestras de pátina a) Este out 22 y b) Este ind 14.

Es conveniente llamar la atención sobre la presencia de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Este es un óxido termodinámicamente muy estable (Cornell & Schwertmann, 1996), que ha sido poco reportado como producto de corrosión atmosférica. De la amplia literatura consultada, sólo hemos conocido del reporte de Antunes et al. (2003) quienes observaron por DRX la presencia de hematita en la atmósfera industrial de Cubatão, Brasil, y también en el sitio industrial de Bilbao (De la Fuente *et al.*, 2011). De esta forma, parece poco probable que la hematita presente en la patina sea el resultado de la exposición atmosférica del acero HPS 70W, más bien debe ser el resultado del tratamiento que se realizó en fábrica para obtener de manera acelerada las características protectoras contra la corrosión. Proponemos que la hematita formada en la pátina es el resultado de transformaciones de otros óxidos, como por ejemplo akaganeita (Knese *et al.*, 1999; Goñi-Elizalde *et al.*, 1987), goethita (Knese *et al.*, 1999) o ferrihidrita (Johnston & Lewis, 1983; Cudennec & Lecerf, 2006; Schwertmann *et al.*, 1999). De hecho, la exposición a atmósferas altamente contaminadas por SO_2 es necesaria para la formación natural de la pátina en los aceros patinables. Los trabajos de Gancedo (Gancedo *et al.*, 1988; Marco *et al.*, 1989; Marco *et al.*, 1990; Davalos *et al.*, 1991; Davalos *et al.*, 1991) nos indican que uno de los principales productos de la interacción de los aceros patinables con atmósferas de SO_2 es la ferrihidrita, precursor de la hematita.

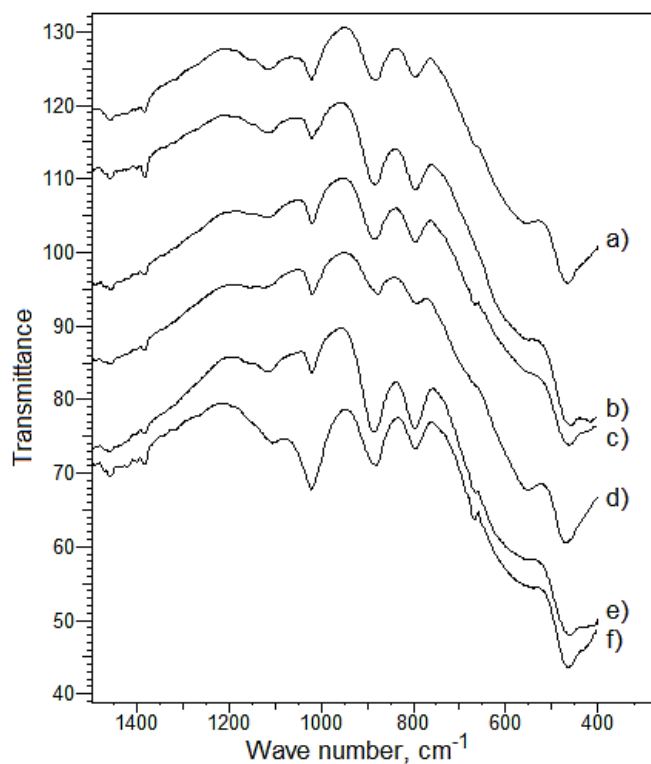


Fig. 4. Espectros de infrarrojo (FTIR) de muestras de pátina de a) Este out 22, b) Oeste ind 15, c) Oeste out 15, d) Oeste platina 15, e) Este out 14 y f) Este ind 14.

Diversas formas de óxido pueden ser fácilmente identificados vía espectroscopia infrarrojo a partir de los patrones característicos de fases estándar proporcionados en la literatura (Raman & Kuban, 1988; Raman *et al.*, 1991; Cornell & Schwertmann, 1996; Lair *et al.*, 2006; Kahani & Jafari, 2009). Este método tiene la ventaja de poder caracterizar ambos tipos de compuestos, cristalinos y amorfos. En la Figura 4 se presentan los distintos espectros de FT-IR de las muestras de pátina. Se observa la presencia de lepidocrocita, que se identifica por su pico de absorción característico de la banda de deformación Fe-OH a 1020 cm^{-1} . No se observa la banda de ancha de flexión Fe-OH, de mediana intensidad, a 1152 cm^{-1} . En su lugar, el espectro exhibe un pico bien definido a 1110 cm^{-1} , lo que se interpreta como una contribución de la fase feroxihita (δ' -FeOOH). Esta fase ha sido

reportada ocasionalmente como producto de corrosión atmosférica (Ocampo *et al.*, 2006; De Souza Jr. *et al.*, 2002; Li *et al.*, 2008). La superposición de las líneas de difracción de la feroxihita y la maghemita dificultan su observación en los difractogramas de Rayos X. La banda intensa a 1110 cm^{-1} de la muestra Este ind 14, particularmente, está muy ensanchada lo que sugiere una baja cristalinidad para esta fase. Algo similar ocurre con los diferentes picos característicos de la banda de deformación Fe-OH de la goethita. Esta observación, y el corrimiento de la banda de flexión Fe-OH nos sugiere una interpretación alterna, pero de alguna forma equivalente, de considerar estas fases como óxidos hidratados u oxihidróxidos de hierro (III) de baja cristalinidad. Las bandas de deformación de la goethita a 890 cm^{-1} y a 798 cm^{-1} se observan con toda claridad.

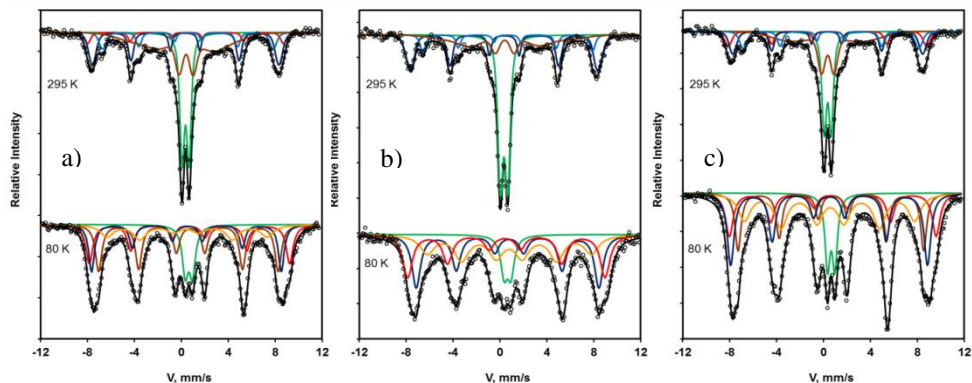


Fig. 5. Espectros Mössbauer a 295 K y 80 K de muestras de pátina a) Este ind 14, b) Oeste out 15 y c) Este out 22.

Las bandas fuertes y anchas, que se observan como un hombro centrado en 560 cm^{-1} , se pueden atribuir a magnetita. El espectro FT-IR de la mayor parte de las distintas muestras de pátina mostró una fuerte absorción a 467 cm^{-1} . La muestra Oeste Platina 15 exhibió además un pico a 551 cm^{-1} , que se puede relacionar con la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Sin embargo, las bandas de IR a 551 cm^{-1} y 467 cm^{-1} no pueden ser atribuidas a la hematita sólo sobre la base de mediciones FT-IR. En esta región del espectro IR ($400\text{-}600\text{ cm}^{-1}$) también hay una fuerte influencia de las frecuencias de vibración de enlaces Fe-O procedentes de magnetita, ferrihidrita o lepidocrocita. Los patrones

de difracción de rayos X de los productos de corrosión de las muestras Este out 14 y Este out 22 mostraron que la hematita era un componente importante.

Un doblete y varios sextetos caracterizan los espectros Mössbauer a temperatura de laboratorio de las muestras de pátina, tal como se indica en la Figura 5. El doblete es indicativo de la presencia de lepidocrocita y/o óxidos superparamagnéticos, principalmente de goethita. Los sextetos se relacionan con una fase espinela de magnetita no estequiométrica ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) y/o maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Los componentes magnéticos de la magnetita no estequiométrica se distinguen por sus dos sextetos a temperatura ambiente, que corresponden a Fe^{3+} en sitios tetrahédricos, y el otro a $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ en sitios octahédricos.

El ajuste a de los espectros mostró que la lepidocrocita a 80 K tenía como parámetros hiperfinos un $\delta \approx 0.47$ mm/s, un $\Delta \approx 0.61$ mm/s, con una anchura de línea aproximada Γ de 0.31 mm/s. La hematita se ajusto a la baja temperatura como un sexteto con $\delta \approx 0.50$ mm/s, $2\varepsilon \approx 0.16$ mm/s y un campo hiperfino $H \approx 53.0$ T; la fase de espinela también se ajusto como un sexteto de $\delta \approx 0.50$ mm/s, $2\varepsilon \approx -0.06$ mm/s y un campo hiperfino $H \approx 49.8$ T. El ajuste a 80 K de la goethita se realizó con dos sextetos, aunque un ajuste con una distribución hubiese sido más conveniente; los parámetros de ajuste para el primer sitio fueron $\delta \approx 0.52$ mm/s, $2\varepsilon \approx -0.16$ mm/s, $H \approx 47.7$ T y $\Gamma = 0.31$ mm/s; para el segundo sexteto, bastante ancho, $\delta \approx 0.52$ mm/s, $2\varepsilon \approx -0.02$ mm/s, $H \approx 43.5$ T y $\Gamma = 0.66$ mm/s. El campo hiperfino medio se correlaciona con el volumen de la partícula mediante

$$H = H_0 \left[1 - \frac{k_B T}{2KV} \right] \quad (\text{Mørup, 1990}), \text{ donde } H_0, k_B, T, K \text{ y } V \text{ son el}$$

campo magnético de saturación del volumen de la muestra, la constante de Boltzmann, la temperatura la constante de anisotropía magnética y el volumen, respectivamente. Para H_0 se puede usar el valor de 49.8 T, que corresponde al campo hiperfino a 77 K de la goethita con tamaño de partícula de unos 200 nm (De Grave & Vandenberghe, 1986). Usando el valor reportado de $K \approx 1 \times 10^3 \text{ J/m}^3$ para goethita en policristalina en polvo (Murad, 1987), se calcula un valor de tamaño de partículas de 14 nm para la goethita de mayor

tamaño y de 10 nm para la goethita de distribución ancha de tamaño de partícula y menor campo.

Cuadro 1. Análisis Mössbauer de la abundancia relativa de las distintas fases en las muestras de pátina.

Muestra	α -FeOOH (m) ^a	α -FeOOH (s) ^b	α -FeOOH total	γ -FeOOH	γ -Fe ₂ O ₃ / Fe ₃ O ₄	α -Fe ₂ O ₃
14 Este out	30.2	24.4	54.6	7.2	19.5	18.7
14 Este ind	30.6	16.4	47.0	11.3	20.1	21.6
15 Oeste platina	18.8	29.2	48.0	10.6	28.0	13.4
15 Oeste out	22.1	9.5	31.6	8.8	31.5	28.1
15 Oeste ind	27.6	22.9	50.5	8.3	25.7	15.5
22 Este out	30.6	17.0	47.6	9.3	25.8	17.3

t.p. = tamaño de partícula

^a α -FeOOH (m) goethita magnética (t.p. \geq 15 nm) que exhibe sexteto a 295 K.

^b α -FeOOH (s) goethita superparamagnética (15 nm \geq t.p. \geq 8 nm) que exhibe doblete a 295 K y sexteto magnético a 80 K.

El Cuadro 1 resume los resultados del análisis de la abundancia relativa de las distintas fases a partir de los ajustes Mössbauer a 80 K. Los datos a temperatura ambiente se usaron para distinguir los tamaños de partícula de la goethita. Las partículas de α -FeOOH con tamaño $>$ 15 nm son magnéticas a 298 K, mientras que aquellas de tamaño $<$ 15 nm son superparamagnéticas y exhiben un doblete a temperatura ambiente y un sexteto magnético a 80 K (Cook, 2005). El componente que hemos atribuido a goethita de tamaño \geq 15 nm tiene una estructura magnética colapsada a 295 K debido a la relajación superparamagnética, lo que indica que su tamaño de partícula debe estar cerca de los 15 nm, en armonía con el resultado de los cálculos basados en espectros obtenidos a 77 K. El espectro Mössbauer de α -FeOOH superparamagnético con partículas $<$ 8 nm sigue siendo un doblete a 80 K (Oh *et al.*, 1999; Oh *et al.*, 1999; Cook, 2005). Una proporción importante, cerca del 50%, es goethita con tamaño de partículas menores a 15 nm. Aunque en este trabajo no se puede confirmar la sustitución del cromo (y otros elementos) en la goethita, es razonable concebir la formación de fases del tipo (Cr_xFe_{1-x}) OOH que se conoce hacen que la herrumbre sea de grano fino y compacta

(Yamashita *et al.*, 1994; Cook *et al.*, 1999; Balasubramanian *et al.*, 2002; Kimura *et al.*, 2005; Kihira & Kimura, 2011). Las otras fases también pueden tener incluidos los microaleantes, lo que una vez más no se puede diferenciar mediante las técnicas usadas. No obstante, en ciertas muestras observamos evidencias claras de superparamagnetismo en las fases de espinela y hematita, resultado que será discutido en un trabajo posterior, en el que se examinará la naturaleza de los constituyentes de la patina, y otros aspectos, comparados con los productos de corrosión atmosférica de aceros al carbono y aceros patinables expuestos en distintas atmósferas, en exteriores e interiores.

La tasa de corrosión de un acero en cualquier entorno depende de la composición de la capa de óxido, en nuestro caso la pátina, que puede contener α -FeOOH, β -FeOOH, γ -FeOOH, magnetita y óxidos amorfos. En especial, es muy crítico la razón (α_m/γ^*), en donde α_m y γ^* son las cantidades de α -FeOOH cristalino, y el total de γ -FeOOH, β -FeOOH y los óxidos tipo espinela, respectivamente (Yamashita *et al.*, 1994; Kamimura *et al.*, 2006). Básicamente lo que hace este índice de habilidad protectora de las herrumbres es comparar las proporciones de los óxidos activos electroquímicamente, con aquellos inactivos (Stratmann *et al.*, 1983; Stratmann & Steckel, 1990; Stratmann & Steckel, 1990; Stratmann & Steckel, 1990). La razón α_m/γ^* , que define el índice, debe ser mayor que 0.5 para que la herrumbre sea protectora. En la pátina de los aceros del HPS 70W no se detecta la presencia de akaganeita (β -FeOOH), pero si la hematita α -Fe₂O₃, un óxido que no se incluye en los índices de habilidad protectora, que además es el óxido de hierro más estable. De esta forma, dada la naturaleza de los óxidos y sus tamaños de partícula, se concluye que la pátina del acero de los marcos delta del Puente Centenario es protectora, y no se espera un deterioro importante del mismo, i.e. la tasa de corrosión debe ser inferior a 10 $\mu\text{m}/\text{y}$. No obstante, la presencia de importantes cantidades de la fase espinela de magnetita no estequiométrica y/o maghemita en la pátina llama la atención. Las condiciones de alta humedad, o bien ciclos húmedo-seco con alta humedad resultan en la formación de gruesas capas de herrumbre y su eventual descascaramiento. Estas fases de la herrumbre no adherente se generan a través de procesos electroquímicos con formación de ambos, magnetita y maghemita

(Nasrazadani & Raman, 1993), tal como se reporta en la literatura para explicar severos problemas de corrosión en puentes construidos con aceros patinables (Raman *et al.*, 1986; Cook, 2005). En el caso de las cajas del Puente Centenario, el ambiente está completamente cerrado, excepto por algunas pocas aberturas, que permiten una circulación de aire limitada, y se tiene mucha humedad y altas temperaturas. Al momento del muestreo la humedad relativa era 75% y la temperatura 27 °C solamente. Se puede esperar un aumento de la humedad relativa en las noches, a medida que la temperatura disminuye y la humedad se condensa. A pesar de tener una humedad relativa alta durante la mayor parte del día, se presume una baja corrosión por la ausencia de ciclos húmedo-seco. Se sugiere un programa de inspección periódica, registrar el comportamiento de la humedad relativa y rastrear en búsqueda de sitios en los que se pueda acumular agua y herrumbre.

CONCLUSIONES

En el acero ASTM A709 HPS 70W de los marcos delta del Puente Centenario se identifican los óxidos y oxihidróxidos goethita (α -FeOOH), lepidocrocita (γ -FeOOH), una fase espinela de magnetita no estequiométrica ($\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) y/o maghemita (γ - Fe_2O_3) y hematita (α - Fe_2O_3). Por FTIR se observa feroxihita (δ' -FeOOH), o bien óxidos hidratados u oxihidróxidos de hierro (III) de baja cristalinidad.

Una proporción importante de estas fases es nanoparticulado. El tamaño de las partículas de goethita está ampliamente distribuido, con partículas superparamagnéticas de aproximadamente 14 nm y una distribución muy ancha centrada en partículas de 10 nm. No se descarta la presencia de partículas con tamaños menores que 8 nm.

La pátina de estos aceros es protectora, por lo que la tasa de corrosión es muy baja, inferior a 10 $\mu\text{m}/\text{y}$. Se espera buen comportamiento durante la vida útil del puente, sin necesidad de mayores servicios de mantenimiento, pero sí de inspecciones rutinarias.

AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de SENACYT por su ayuda financiera a través del proyecto FID06-227, 2006 y del Convenio UTP-MOP sobre durabilidad y comportamiento del acero del Puente Centenario.

REFERENCIAS

AASHTO. 2003. Guide Specification for Highway Bridge Fabrication with HPS 70W (HPS 485W) Steel, 2nd Edition. Washington, D.C.: American Association of State Highway and Transportation Officials.

Antunes, R.A., I. Costa & D.L. Araújo de Faria. 2003. Characterization of Corrosion Products Formed on Steels in the First Months of Atmospheric Exposure. *Materials Research*, 6(3), 403-08.

ASTM. 1997. G101-97, Standard Guide for Estimating the Atmospheric Corrosion Resistance of Low-Alloy Steels". ASTM International, Philadelphia, PA.

Azizinamini Barth, K. & C. Rubeiz. 2004. High Performance Steel: Research Front—Historical of Research Activities. *J. Bridge Eng.*, 9(3), 212-17.

Balasubramanian, R., D.C. Cook & M. Yamashita. 2002. Magnetic relaxation in nano-phase chromium substituted goethite. *Hyp. Interact.*, 139, 167-73.

Coey, J.M.D. & A.H. Morrish. 1971. A Mössbauer study of conduction in magnetite. *J. Physique*, 32, C1-271-273.

Cook, D. 2005. Spectroscopic identification of protective and non-protective corrosion coatings on steel structures in marine environments. *Corros. Sci.*, 47, 2550-70.

Cook, D.C., S.J. Oh, R. Balasubramanian & M. Yamashita. 1999. The role of goethite in the formation of the protective corrosion layer on steels. *Hyp. Interact.*, 59-70.

Cornell, R.M. & U. Schwertmann. 1996. *The Iron Oxides, Structure, Properties, Occurrence and Uses*. Weinheim FRG: VCH Verlagsgesellschaft.

Cudennec, Y. & A. Lecerf. 2006. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite, revisited. *J. Solid State Chem.*, 179(3), 716-22.

Davalos, J., M. Gracia, J.F. Marco & J.R. Gancedo. 1991. Corrosion of weathering steel and iron under wet—dry cycling conditions: influence of the rise of temperature during the dry period. *Hyp. Interact.*, 69, 871-74.

Davalos, J., J.F. Marco, M. Gracia & J.R. Gancedo. 1991. The corrosion products of weathering steel and pure iron in simulated wet-dry cycles. *Hyp. Interact.*, 66, 63-70.

De Grave, E. & R.E. Vandenberghe. 1986. ^{57}Fe Mössbauer effect study of well crystallized goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). *Hyp. Interact.*, 28, 643-46.

De la Fuente, D. et al., 2011. Long-term atmospheric corrosion of mild steel. *Corros. Sci.*, 53, 604-17.

De Souza Jr., P.A., M.C.S. Demacêdo, R.S. De Queiro & G.K. Klingelhöfer. 2002. Atmospheric Corrosion Investigation in Industrial, Marine and Rural Environments in South-East Brazil. *Hyp. Interact.*, 139/140, 183-91.

Gancedo, J.R., M. Gracia, J.E. Marco & J. Palacios. 1988. Comparative Mössbauer and SEM study of the corrosion reaction of iron and weathering steel in SO_2 -polluted atmospheres. *Hyp. Interact.*, 41, 637-40.

Goñi-Elizalde, S., M.E. Garcia-Clavel & M.I. Tejedor-Tejedor. 1987. Mechanism of akaganeite-hematite transformation via solution. *Reactivity of Solids*, 3(1-2), 139-154 doi:10.1016/0168-7336(87)80024-4.

Johnston, J.H. & D.G. Lewis. 1983. A detailed study of the transformation of ferrihydrite to hematite in an aqueous medium at 92°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 47(11), 1823-31.

Kahani, S.A. & M. Jafari. 2009. A new method for preparation of magnetite from iron oxyhydroxide or iron oxide and ferrous salt in aqueous solution. *J. Magn. Magn. Mater.*, 321, 1951-54.

Kamimura, T. et al., 2006. Composition and protective ability of rust layer formed on weathering steel exposed to various environments. *Corros. Sci.*, 48, 2799-812.

Kayser, C.R., S.M. ASCE, J.A. Swanson & D.G. Linzell. 2006. Characterization of Material Properties of HPS-485W (70 W) TMCP for Bridge Girder Applications. *J. Bridge Eng.*, 11(1), 99-108.

Kihira, H. & M. Kimura. 2011. Advancements of Weathering Steel Technologies in Japan. *Corrosion*, 67(9), 095002-1-095002-13.

Kimura, M. et al., 2005. Control of $\text{Fe}(\text{O},\text{OH})_6$ nano-network structures of rust for high atmospheric-corrosion resistance. *Corros. Sci.*, 47, 2499-509.

Knese, K., P. Wartewig. C. Michalk & S. Fischer. 1999. Mössbauer effect study of the $\beta\text{-FeOOH}$ to $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ phase transformation. *Hyp. Interact.*, 94, 1999-2004.

Lair, V., H. Antony, L. Legrand & A. Chaussé. 2006. Electrochemical reduction of ferric corrosion products and evaluation of galvanic coupling with iron. *Corros. Sci.*, 48, 2050-63.

Li, Q.X., Z.Y. Wang, W. Han & E.H. Han. 2008. Characterization of the rust formed on weathering steel exposed to Qinghai salt lake atmosphere. *Corros. Sci.*, 50, 365-71.

MacDougall, C., R.G. Driver R.G. & G.Y. Grondin. 2004. A State-of-the-Art Review of High Performance Steel for Bridge Design. In Proc., 11th Colloquium on the Advancement of Research., 2004. Ministry of Transportation Québec.

Marco, J.F., J. Dávalos, J.R. Gancedo & M. Gracia. 1989. Mössbauer study of the corrosion behavior of pure iron and weathering steel under a wet-dry cycle. *Hyp. Interact.*, 46, 453-59.

Marco, J.F., J. Dávalos, M. Gracia & J.R. Gancedo. 1990. The corrosion of weathering steel by SO₂ polluted atmospheres at its very early stages. *Hyp. Interact.*, 57, 1991-96.

Mehrabi, A.B., C.A. Ligozio, A.T. Ciolko & S.T. Wyatt. 2010. Evaluation, Rehabilitation Planning, and Stay-Cable Replacement Design for the Hale Boggs Bridge in Luling, Louisiana. *J. Bridge Eng.*, 15(4), 364-72.

Miedzybrodzki, R. 2009. A critical analysis of the Second Bridge across the Panama Canal: the Centennial Bridge. In *Proceedings of Bridge Engineering 2 Conference*. Bath, 2009. University of Bath, UK.

Miki, C., K. Homma & T. Tominaga. 2002. High strength and high performance steels and their use in bridge structures. *J. Constr. Steel Res.*, 58, 3-20.

Mørup, S. 1990. Mössbauer effect in small particles. *Hyp. Interact.*, 60, 959-74.

Murad, E. & J.H. Johnston. 1987. *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*. New York: Plenum Press. p.526.

Nasrazadani, S. & A. Raman. 1993. Formation and Transformation of Magnetite (Fe₃O₄) on Steel Surfaces Under Continuous and Cyclic Water Fog Testing. *Corrosion*, 49(4), 294-99.

Ocampo, L.M. et al., 2006. Influence of Cu and Ni on the morphology and composition of the rust layer of steels exposed to industrial environment. *Hyp. Interact.*, 167, 739-46.

Oh, S.J., D.C. Cook, S.-J. Kwon & H.E. Townsend. 1999. Studying the atmospheric corrosion behavior of weathering steels at a mild marine environment. *Hyp. Interact.*, C4, 49-54.

Oh, S.J., D.C. Cook & H.E. Townsend. 1999. Atmospheric corrosion of different steels in marine, rural and industrial environments. 41(9), 1687-702.

Raman, A. & B. Kuban. 1988. Infrared Spectroscopic Analysis of Phase Transformation Processes in Rust Layers Formed on Weathering Steels in Bridge Spans. *Corrosion*, 44(7), 483-88.

Raman, A., B. Kuban & A. Razvan. 1991. The application of infrared spectroscopy to the study of atmospheric rust systems—I. Standard spectra and illustrative applications to identify rust phases in natural atmospheric corrosion products. *Corros. Sci.*, 32(12), 1295-306.

Raman, A. et al., 1986. Characteristics of the rust from weathering steels in Louisiana Bridge spans. *Corrosion*, 42(8), 447-55.

Schwertmann, U., J. Friedl & H. Stanjek. 1999. From Fe(III) Ions to Ferrihydrite and then to Hematite. *J. Colloid Interface Sci.*, 209(1), 215-23.

Stratmann, M., K. Bohnenkamp & H.J. Engell. 1983. An electrochemical study of phase-transitions in rust layers. *Corros. Sci.*, 23(9), 969-85.

Stratmann, M. & H. Steckel. 1990. On the Atmospheric Corrosion of Metals, which are covered with Thin Electrolyte Layers; Part 1. *Corros. Sci.*, 30, 681-96.

Stratmann, M. & H. Steckel. 1990. On the Atmospheric Corrosion of Metals, which are covered with Thin Electrolyte Layers; Part 2. *Corros. Sci.*, 30, 697-714.

Stratmann, M. & H. Steckel. 1990. On the Atmospheric Corrosion of Metals, which are covered with Thin Electrolyte Layers; Part 3. *Corros. Sci.*, 30, 715-34.

Yamashita, M. et al., 1994. The long term growth of the protective rust layer formed on weathering steel by atmospheric corrosion during a quarter of a century. *Corros. Sci.*, 36(2), 283-99.

Recibido septiembre de 2011, aceptado diciembre de 2011.