



**INSTITUTO DE
TECNOLOGIA**

PROF. JORGE A. SABATO

UNIVERSIDAD NACIONAL
DE GENERAL SAN MARTIN
Y COMISION NACIONAL
DE ENERGIA ATOMICA

**MAESTRIA EN
CIENCIA Y
TECNOLOGIA
DE MATERIALES**

**ESTUDIO POR
ESPECTROCOPIA MÖSSBAUER
DE PRODUCTOS
DE CORROSIÓN
FORMADOS SOBRE
ACEROS DE APLICACIÓN
EN YACIMIENTOS
DE PETROLEO Y GAS**

Eduardo Chung

UNIVERSIDAD NACIONAL DE GENERAL SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
"Prof. Jorge A. Sabato"

**Estudio por Espectroscopía Mössbauer de productos
de corrosión formados sobre aceros de aplicación en
yacimientos de petróleo y gas^(*)**

por Licenciado Eduardo Edgardo Chung Ng

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

Directoras

**Dra. Celia Saragovi
Dra. Isabel Raspini**

(*) Tesis para optar al título de Magister en Ciencia y Tecnología de Materiales

República Argentina

1999

ABSTRACT

Oil and gas well line pipe steels are exposed to highly corrosive CO₂ containing water phases, reducing their lifetime, and causing a great loss to industry. Therefore, the understanding of this particular type of corrosion is important.

Characterization of corrosion products formed on the surface must be made for a better understanding of their corrosion resistance. Information about their protective qualities is important to establish differences between steels.

Corrosion products formed on two steels, one without chromium [SJ-1] and another with 1% chromium [S1-1] were studied. An electrochemical process was applied to simulate a corrosion process at the bottom of an oil well (turbulence and aggressive environment) to obtain corrosion products. Their formation depends on composition of steels and environmental conditions.

A method which is not frequently used to identify corrosion products is applied: Transmission Mössbauer Spectroscopy (TMS). X-Ray Diffraction and potentiostatic curves were also used to complement the information obtained. Through TMS, morphological and qualitative differences were detected on the corrosion products.

⁵⁷Fe Mössbauer Spectroscopy analyses the microscopic surroundings of each iron atom; it identifies iron compounds with higher accuracy than any other method. Any possible Fe containing phase in corrosion products can be identified.

The formation of cementite (Fe₃C), ferrous carbonate (FeCO₃) and Fe-C carbide, which was not reported before in this kind of test, were found on the corrosion products.

On the [SJ-1] probes only the so called "Fe₃C" was found which is an alloyed cementite (Fe,M)₃C (M=Metal) and/or cementite with more carbon atoms Fe_{3-x}C_{1+x}.

Two phases were identified on the [S1-1]: FeCO₃ and Fe-C carbide. From the extraction method used it was suggested that FeCO₃ is a more adherent constituent, firmly tied to the corrosion film. The identified Fe-C carbide could probably include another metallic ion in its composition, being a carbide of type (Fe,M)_x-C_y (M=Metal).

Since both probes were tested under the same conditions, formation of FeCO₃ on [S1-1] and not on [SJ-1] indicates that its formation does not depend only on the initial conditions of the solutions (that is, Fe²⁺ concentration and neutralizing agents). Furthermore, it is suggested that the FeCO₃ formation could also be due to the alloying elements on the steel and/or to the

microstructure. This compound might very well be the cause of a better corrosion resistance in CO_2 containing waters.

The better performance of the 1% Cr containing steel can be related to the "joint formation" of Fe-C carbide and FeCO_3 , in accordance with TMS results, thus confirming previous electrochemical evaluations.

RESUMEN

Los tubos de aceros utilizados en los yacimientos de gas y petróleo están sometidos a ambientes severos que reducen su vida útil, ocasionando grandes pérdidas a las industrias dedicadas a la extracción. Resulta pues, de gran importancia el estudio de la resistencia a la corrosión de estos aceros.

Una forma de estudiar la resistencia a la corrosión es mediante la caracterización de los productos de corrosión que se forman sobre estos aceros. La caracterización de estos productos permite conocer sus cualidades protectoras y de esta forma establecer diferencias relativas entre los materiales estudiados.

En este trabajo se analizaron los productos de corrosión formados sobre dos aceros, uno sin cromo [SJ-1] y otro con 1% de cromo [S1-1]. Se aplicaron técnicas electroquímicas para simular el proceso de corrosión que se tiene en el fondo de los pozos (medio agresivo y turbulencia), generando de esta forma los productos de corrosión sobre estos aceros. La formación de estos productos dependen de la composición y características del material base y de las condiciones del medio.

Se identificaron los productos de corrosión con una técnica poca utilizada en este tipo de estudio: Espectroscopía Mössbauer. La información es complementada con Difracción de Rayos X y curvas potencioestáticas. Todo esto permitió detectar diferencias cualitativas y morfológicas en estos productos.

La espectroscopía Mössbauer del ^{57}Fe analiza los entornos microscópicos alrededor de cada átomo de hierro por lo que permite identificar compuestos de hierro con una precisión mayor que cualquier otra técnica. Esta espectroscopía permitió identificar las distintas fases presentes en los productos de corrosión.

En los productos de corrosión analizados, se determinó la formación de la cementita (Fe_3C), el carbonato ferroso (FeCO_3) y un carburo del tipo Fe-C que no había sido reportado anteriormente en ensayos de este tipo.

En el [SJ-1] fue identificada únicamente la Fe_3C , ésta contiene aleantes de la forma $(\text{Fe},\text{M})_3\text{C}$ (M=Metal) y/o mayor cantidad de carbonos $\text{Fe}_{3-x}\text{C}_{1+x}$.

En el [S1-1] fue identificado el FeCO_3 y el carburo Fe-C. De la forma como fue extraído el FeCO_3 se sugiere que éste es un constituyente adherido y vinculado firmemente a la película de corrosión. El carburo Fe-C encontrado en este trabajo posiblemente incluye otros iones metálicos en su estructura y sea un carburo de la forma $(\text{Fe},\text{M})_x\text{-C}_y$ (M=Metal).

La formación del FeCO_3 en el S1-1 y no en el SJ-1 indica que la formación de éste no depende exclusivamente de las condiciones iniciales de

la solución (concentraciones de Fe^{2+} y agentes neutralizantes) ya que ambas probetas fueran ensayadas bajo las mismas condiciones.

Se sugiere que la aparición del FeCO_3 pueda ser debida además, de las condiciones antes mencionadas, a aleantes presentes en el acero y/o a su microestructura, y que sea este compuesto el responsable de un mejor comportamiento a la corrosión en medios conteniendo CO_2 .

Los estudios por Espectroscopía Mössbauer de Transmisión aquí presentados sugieren que esto pueda ser adjudicado a la formación conjunta de carburo Fe-C y FeCO_3 en el material con 1% de cromo, confirmando las evaluaciones preliminares de los estudios electroquímicos.

ÍNDICE

ABSTRACT.....	i
RESUMEN.....	iii
INTRODUCCIÓN.....	1
Bibliografía	5
CAPÍTULO 1. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	7
1.1 Probetas Utilizadas	7
1.2 Obtención de Productos de Corrosión	7
1.3 Difracción de Rayos X	10
1.3.1 Difracción de Rayos X	10
1.3.2 Técnica Fotográfica de Debye-Scherrer	11
1.4 Espectroscopía Mössbauer	12
1.4.1 Equipo Experimental	12
1.4.2 Preparación de los óxidos para su análisis	16
1.4.3 Obtención de Espectros	17
1.4.4 Ajustes de Espectros	18
Bibliografía	18
CAPÍTULO 2. RESULTADOS.....	20
2.1 Difracción de Rayos X	20
2.2 Espectroscopía Mössbauer	23
Bibliografía	27
CAPÍTULO 3. DISCUSIÓN.....	34
3.1 Difracción de Rayos X	34
3.2 Espectroscopía Mössbauer	35
3.3 Comparación de las dos Técnicas en la Identificación	39
3.4 Análisis de concentraciones	40
3.5 Comparación con datos reportados en otros trabajos	42
Bibliografía	44
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES.....	50
APÉNDICE I. DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	52
I.1 Ley de Bragg	52
I.2 Técnica Fotográfica de Debye-Scherrer	54
I.3 Método de Polvo	56
Bibliografía	56
APÉNDICE II. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	57
II.1 Absorción Resonante	57
II.2 Energía de Retroceso del Átomo Libre	59
II.3 Ancho Natural de la Línea Espectral	61

II.4	Energía y Momentum Transferida a la Red Cristalina	64
II.5	Interacciones Hiperfinas	67
II.5.1	Corrimiento Isomérico	69
II.5.2	Interacción Cuadrupolar Eléctrica	72
II.5.3	Interacción Dipolar Magnética	74
II.5.4	Interacciones Hiperfinas Combinadas	76
II.6	Determinación de Parámetros Hiperfinos	78
II.7	Intensidades Relativas de las Líneas.	80
	Bibliografía	81
APÉNDICE III. AJUSTES DE ESPECTROS MÖSSBAUER.....		83
	Bibliografía	86

INTRODUCCIÓN

La corrosión en tubos de acero utilizados en la producción de petróleo y gas es un tema ampliamente estudiado. En general, la corrosión se debe al gas dióxido de carbono (CO_2) disuelto en solución salina en ausencia de oxígeno, que produce un aumento significativo en la velocidad de corrosión, por lo que éste fue reconocido como un problema serio para la industria petrolera desde 1940, y tiene un costo significativo en la producción del crudo. Los niveles de pérdida de material dependen de un extenso número de condiciones ambientales tales como el pH, la temperatura, la presión, la composición de las soluciones, el flujo y las características metalúrgicas del acero. Amplios estudios han sido desarrollados en los últimos años con el fin de conocer las condiciones bajo las cuales se forman estos productos de corrosión y su capacidad para actuar como capas protectoras, incrementando la resistencia a la corrosión de estos aceros.

Craig [1] fue uno de los primeros en reportar la presencia de cementita (Fe_3C) como producto de corrosión. Menciona, como frecuente, la corrosión de los separadores de gas de alta presión de las plataformas petroleras, en presencia de CO_2 , agua y ácido sulfídrico (H_2S). Entre los productos de corrosión típicos menciona el sulfuro de hierro (FeS), el carbonato de hierro (FeCO_3), y si hay presencia de oxígeno, alguna forma de óxido de hierro. Este tipo de corrosión es una de las causas principales por la que las válvulas de control fallan.

En el análisis de los productos de corrosión encontrados en un acero de una válvula de seguridad que falló, Craig [1] detectó que la cementita era el único compuesto identificado por difracción y fluorescencia de rayos X, no detectando los otros productos de corrosión mencionados.

Jasinski [2] reporta que la corrosión de aceros de bajo carbono en agua y CO_2 produce un depósito superficial que contiene hierro y que la composición química de estos depósitos está fuertemente ligada a la temperatura. Por

difracción de rayos X identificó carburo de hierro o cementita a 25°C y, además a 95°C, carbonato de hierro. Como el acero estudiado consistía de hierro α y cementita, y termodinámicamente no es posible la formación de la cementita a partir del hierro y CO_2 , propuso que la corrosión sólo ataca el hierro metálico dejando la cementita intacta.

Malik [3] por su parte, trabajando con aceros dulces, si bien encuentra también el carbonato de hierro, indica que éste no es protector por debajo de los 60°C. A través del microscopio electrónico de barrido notó que en el acero que presenta una menor pérdida de masa, existe una dispersión de partículas muy finas de carbonato de hierro que supone es la protectora. En el acero que presenta una mayor pérdida de masa, se observa al carbonato de hierro con una estructura de cúmulos con borde de granos y huecos, que no inhibe la corrosión. Agrega que arriba de 60°C se forma la dispersión de partículas mientras que abajo de 60°C se forma los cúmulos no protectores.

Otro trabajo, Xia et al [4], indica la presencia del bicarbonato de hierro II ($\text{Fe}[\text{HCO}_3]_2$) como producto primario de la corrosión de aceros al carbono en presencia de CO_2 y solución salina. Xia lo identificó por difracción de rayos X, y describe cómo este producto se transforma luego en FeCO_3 en forma de una capa porosa, no adherente y no protectora.

Por su parte Al-Hassan [5], estudiando la velocidad de corrosión del hierro puro y de distintos aceros en solución saturada con CO_2 , indica que el precipitado de carbonato de hierro a 51°C no es protector; cuando la temperatura es de 65°C, detecta un hidroxicarbonato de hierro II ($\text{Fe}_2[\text{OH}]_2\text{CO}_3$) por difracción de rayos X, sugiriendo que el hidroxicarbonato de hierro es mas adherente y más protector que el carbonato de hierro. Si el hidroxicarbonato puede ser escrito como $\text{FeCO}_3 \cdot \text{Fe}(\text{OH})_2$ entonces puede ser considerado como una fase de transición mixta entre el carbonato de hierro no protector y el hidróxido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$). Para temperaturas mayores a los 100°C, el óxido ferroso (FeO) actúa como precursor de la magnetita (Fe_3O_4) que es más protectora.

Wilhelm [6] menciona otro tipo de corrosión, la corrosión galvánica debido al uso de dos tipos de aceros diferentes en la fabricación de equipos para extracción de petróleo; indica que la adición de cromo en el hierro reduce la velocidad de corrosión de forma uniforme, al formar una capa pasivante y reduciendo la velocidad de disolución anódica en el estado activo. Esta reducción de la velocidad de corrosión está fuertemente ligada al contenido de cromo hasta un 20% en peso atómico.

Por su parte Videm y Korem [7], trabajando con aceros al carbono en solución salina saturada con CO_2 con trazas de O_2 (del orden de 3 ppb), a temperatura ambiente y a un potencial de 5 - 20 mV sobre el potencial de corrosión mencionan otra forma de corrosión: corrosión localizada en forma de picado, debido a la presencia de iones Cl^- . Aunque no identificaron la capa de productos de corrosión, concluyen que la capa no contiene carbonato.

Lotz y Sydberger [8] encuentran que un acero con 13% de cromo tiene una velocidad de corrosión menor que un acero al carbón en solución salina con CO_2 .

Debido a las distintas interpretaciones acerca de la cinética de corrosión con gas carbónico, y como el aleante cromo ha demostrado aportar una mayor resistencia a la corrosión en muchos casos, se estudia en la actualidad cómo mejorar el comportamiento de los aceros con el agregado de aleantes (como el cromo) en pequeñas cantidades, buscando un compromiso entre costo de producción y mayor resistencia a la corrosión de estos aceros.

El presente estudio propone analizar por Espectroscopía Mössbauer y Difracción de Rayos X los productos de corrosión de dos aceros (con 1% Cr y sin Cr) con el propósito de evaluar la viabilidad de estas técnicas en la detección de diferencias cualitativas y cuantitativas de los productos de corrosión obtenidos. Se pretende establecer de este modo, una relación biunívoca con el material a partir del cual se obtuvieron.

Aplicando las técnicas electroquímicas para simular en parte el proceso de corrosión que se tiene en el fondo de los pozos petroleros: medio agresivo y turbulencia, se generaron productos de corrosión sobre cada material.

En el proceso de corrosión se generan sobre la superficie productos de corrosión cuyo composición y características dependerán del material base y de las condiciones del medio. Así, posibles comparaciones del comportamiento de estos aceros en las condiciones utilizadas en los ensayos también permitirán proyecciones comparativas sobre sus resistencias a la corrosión.

La espectroscopía Mössbauer del ^{57}Fe analiza los entornos microscópicos alrededor de cada átomo de hierro por lo que permite identificar compuestos de hierro con una precisión mayor que cualquier otra técnica de análisis. Esta espectroscopía permitirá identificar las posibles fases presentes en los productos de corrosión, por mínimos que sean sus contenidos y siendo estos amorfos o cristalinos.

Utilizando estas dos técnicas de análisis (Espectroscopía Mössbauer y Difracción de Rayos X) se pretende obtener información acerca de los procesos de formación de las capas superficiales, aún en el caso en que se hallen en escasa proporción.

El presente trabajo consta de 4 capítulos que son:

Capítulo 1. Técnicas experimentales empleadas, descripción del equipo y proceso de preparación de las muestras para el análisis por Difracción de Rayos X y Espectroscopía Mössbauer.

Capítulo 2. Resultados obtenidos de los análisis

Capítulo 3. Análisis y Discusión de resultados. Comparación con resultados obtenidos por otros autores.

Capítulo 4. Conclusión del trabajo realizado.

El Apéndice I hará una explicación esquemática de la teoría en que se basa la difracción de rayos X, ya que se conoce muy bien esta técnica de análisis en el área de Materiales.

El Apéndice II presenta la teoría del efecto Mössbauer, esta se desarrollará más minuciosamente ya que la Espectroscopía Mössbauer es una técnica de análisis poco utilizada en el área de Materiales.

El Apéndice III detalla el algoritmo utilizado en el ajuste de los espectros Mössbauer.

BIBLIOGRAFÍA

1. Craig, D.B. The Ocurrance of Cementite as a Corrosion Product at Low Temperatures [50⁰C] in a Gas Environment. Material Performance 16, 2 (1977): pág 34-37
2. Jasinski, R. Corrosion of N80-Type Steel by CO₂/Water Mixtures. Corrosion 43, 4 (1987): pág 214-218.
3. Malik H. Influence of C16 Quaterny Amine on Surface Films and Polarization Resistance of Mild Steel in Carbon Dioxide-Saturated 5% Sodium Chloride. Corrosion 51, 4 (1995): pág 321-328.
4. Xia Z., Chou K.C., Szlarska-Smialowska Z., Pitting Corrosion of Carbon Steel in CO₂-Containing NaCl Brine. Corrosion 45, 8 (1989): pág 636-642.
5. Al-Hassan S., Mishra B., Olson D.L., Salama M.M., Effect of Microstructure on Corrosion of Steels in Aqueous Solutions Containing Carbon Dioxide, Corrosion 54, 6 (1998): pág 480-491.

6. Wilhelm S.M., Galvanic Corrosion in Oil and Gas Production. Corrosion 48, 8 (1992): pág 691-703.
7. Videm K., Korem A.M. Corrosion, Passivity, and Pitting of Carbon Steel in Aqueous Solutions of HCO_3^- , CO_2 , and Cl^- . Corrosion 49, 9 (1993): pág 746-754.
8. Lotz U, Sydberger T. CO_2 Corrosion of Carbon Steel and 13 Cr Steel in Particle-Laden Fluid. Corrosion 44, 11 (1988): pág 800-809.

CAPITULO 1

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

1.1 PROBETAS UTILIZADAS

Las probetas corresponden a tubos de aceros utilizados en la producción de petróleo y gas, uno sin cromo (SJ-1) y otro con 1% de cromo (S1-1). La tabla 1.1 muestra las composiciones químicas y microestructurales de estos aceros. Estas probetas fueron mecanizadas para darles forma cilíndrica, de forma que presentan un área expuesta de aproximadamente 2 cm², y finalmente pulidas con papel SiC N° 600 antes de la inmersión.

Tabla 1.1 Composición química de los aceros

Acero	C ¹	Mn ¹	S ²	P ²	Si ¹	Cr ¹	Ni ¹	Mo ¹	V ¹	MicroEstructuras
SJ-1	0,29	1,31	20	130	0,33	0,03	0,05	0,01	--	60%F+40%P
S1-1	0,37	0,99	20	110	0,23	1,05	0,04	0,17	0,004	25%F+75%P

¹ (% en peso atómico) ² (ppm) F=Ferrita P=Perlita

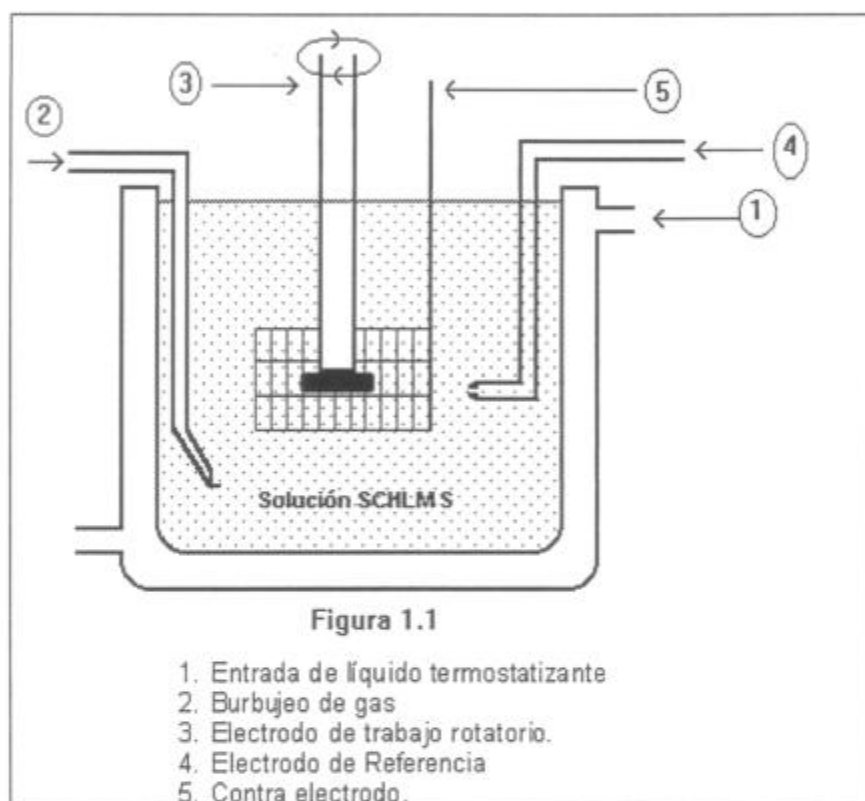
1.2 OBTENCIÓN DE LOS PRODUCTOS DE CORROSIÓN.

La figura 1.1 muestra cómo fue conformada la celda electroquímica para este estudio. La celda electroquímica y las disposición de los equipos utilizados en este trabajo están descritos por Galvele et al [1]. Esta celda electroquímica con capacidad de casi 2,0 litros permite trabajar a temperatura constante y con burbujeo permanente de gas. La celda consiste en un electrodo rotatorio de trabajo, un contraelectrodo de platino, un electrodo de referencia, y un burbujeador de gas.

El potencial del electrodo de trabajo fue fijado por medio del electrodo de referencia (de Calomel Saturado) a través del Capilar de Luggin. El sistema fue desoxigenado durante 6 horas con burbujeo de gas nitrógeno superpuro, para eliminar trazas de gas O₂.

Luego de las 6 horas, el burbujeo fue cambiado a gas CO₂ superpuro durante un par de horas previas al ensayo y durante su duración en la celda

electroquímica. Una vez obtenido un valor de potencial de corrosión (E_c) relativamente constante, el electrodo de trabajo fue polarizado a un potencial de +60 mV sobre E_c , la solución SCHLM (cuya composición, pH, y concentración de iones presentes aparecen en la tabla 1.2), a presión atmosférica de gas CO_2 (0,8 bar) durante 72 horas.



La solución SCHLMS utilizada simula el agua de formación existente en pozos de petróleo y gas del yacimiento Chihuido - Lomitas del Sur de la Provincia de Neuquén.

La velocidad de rotación del electrodo de trabajo fue ajustado para simular un flujo lineal de 3m/s. Cabe destacar que esta velocidad era asequible sin mayores problemas de evaporación.

La temperatura de trabajo fue de 60°C, un valor muy probable en fondo de pozo. Ensayos preliminares habían permitido observar la aparición de un ataque superficial de carácter uniforme y generalizado.

Durante el tiempo de ensayo se registró la corriente al potencial de trabajo. Luego de las 72 horas de polarización, la probeta fue enjuagada con etanol y secada con aire frío para evitar la posterior oxidación de la probeta. Dada el área expuesta, al término de este tiempo, se acumularon escasos productos de corrosión en solución (niveles finales de Fe^{2+} entre 5 y 20 ppm).

Cabe mencionar que tanto la preparación de las probetas, como las experiencias electroquímicas para este trabajo, fueron hechas en el Laboratorio Nacional de Investigación y Servicio (LANAIS-CNEA).

Tabla 1.2. Solución SCHLMS

Iones	Conc. (ppm)	Compuesto utilizado	Conc. (g/dm ³)
Cl^-	75.000	NaCl	119,1
SO_4^{2-}	1.400	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3,59
HCO_3^-	900	KHCO_3	1,5
Ca^{2+}	1.500	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5,5
Mg^{2+}	»350	Solución desaireada (nivel de $\text{O}_2 \approx \text{ppb}$) pH: 6	
$\text{Na}^+ + \text{K}^+$	»47.500		

Una vez formados los productos de corrosión sobre los aceros, los productos de corrosión fueron extraídos de dos formas:

- por raspado manual [RM]
- con equipo de ultrasonido [US].

En el raspado fue utilizada una espátula de acrílico con el propósito de no contaminar los productos de corrosión con hierro metálico. Para extraer la mayor

cantidad de productos de corrosión posible, las probetas fueron raspadas hasta observar que no había más desprendimiento de productos de corrosión.

Para extraer los productos con equipo de ultrasonido [2], las probetas fueron sumergidas en etanol y colocadas en un equipo de ultrasonido industrial de 300W - 45 Khz durante 45 a 60 minutos. Luego de ese tiempo la solución fue vertida en un vidrio de reloj y el etanol fue evaporado en un horno a aproximadamente 30°C. Luego los productos de corrosión adheridos al vidrio de reloj fueron desprendidos con una espátula de aluminio.

En la Discusión se explican las razones por la cual fueron utilizados estas dos formas de extracción de los productos de corrosión.

1.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La Difracción de Rayos X [3] es una técnica utilizada comúnmente para la identificación de compuestos presentes en los productos de corrosión. El Apéndice I desarrolla esquemáticamente los conceptos teóricos de esta técnica.

1.3.1 Difracción de Rayos X.

Una vez obtenidos los productos de corrosión, estos fueron colocados en una espiga de vidrio para su análisis utilizando el método de polvos en el difractómetro. El difractómetro consiste en un Generador de Rayos X, un goniómetro, la electrónica de detección, un controlador, una computadora con el programa necesario (para control del goniómetro, de los detectores y para procesar los datos obtenidos). Las mediciones fueron realizadas en el difractómetro PHILIPS modelo PW 3710 BASED.

El generador emite radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5431\text{\AA}$), la tensión fue fijada en 45 KV y la corriente en 35 mA.

El goniómetro mide los ángulos de difracción con gran precisión ($0,005^\circ$ en 2θ) lo cual permite la detección de las intensidades en función del ángulo con mucha mayor rapidez y eficiencia que las técnicas fotográficas.

El detector realizó un barrido angular en 2θ desde un ángulo inicial de 20° hasta 80° con paso de $0,080^\circ$ por minuto. La representación gráfica de este proceso es el *diagrama de difracción*.

El controlador regula al goniómetro y al sistema de detección electrónica, además de recoger la información de intensidades de los picos que serán procesados posteriormente en la computadora.

La identificación de los productos de corrosión se realizó por comparación de las reflexiones experimentales con las existentes en la base de datos PDF1, mediante el programa PC-Identify PW-1876.

En la entrada del programa PC-Identify PW-1876, se restringió la identificación de los productos a compuestos inorgánicos que contengan al Fe como elemento principal. Entre los posibles compuestos ferrosos presentes en los productos de corrosión se escogió a los carburos (Fe, C), carbonatos (Fe, C, O), hidróxidos y oxihidróxidos (Fe, O, H), y óxidos (Fe, O).

Cabe destacar que para la identificación de un compuesto, éste debe tener al menos 1% del peso total.

1.3.2 Técnica Fotográfica de Debye-Scherrer.

La técnica fotográfica de Debye-Scherrer tiene la gran ventaja de que permite el análisis de compuestos en pocas cantidades, del orden de miligramos. Se coloca la muestra a analizar dentro de un capilar y se introduce en la cámara de Debye-Scherrer (Apéndice I). Al comparar los registros de las intensidades y

posiciones de los diferentes d_{hkl} con los reportados en bases de datos, es posible la identificación de los productos.

1.4 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

La estructura local y entorno electrónico de cada átomo de Fe producen las llamadas interacciones hiperfinas, éstas son características de cada compuesto. Esta técnica es capaz de medir los parámetros hiperfinos y por medio de ellos describir los entornos alrededor de los átomos de Fe, por lo que es posible la identificación de compuestos de hierro tanto cristalinos como amorfos que se hallen aún en mínimas cantidades. El Apéndice II detalla la teoría necesaria para la comprensión del efecto Mössbauer.

1.4.1 Equipo Experimental

El equipo Mössbauer [4] consta principalmente de la fuente radioactiva con el espectrómetro, el absorbente y el detector con el sistema de detección. La figura 1.2 muestra un esquema del equipo Mössbauer.

En la espectroscopía Mössbauer, se utilizan dos tipos de geometría: geometría de transmisión y geometría de retrodispersión. La geometría de transmisión es utilizada para detectar los rayos γ proveniente de la fuente, mientras que la geometría de retrodispersión es utilizada para detectar el producto de la desexcitación del núcleo en el absorbente (electrones de conversión). La geometría de transmisión es para estudios volumétricos mientras que la geometría de retrodispersión es más adecuada para análisis superficiales ya que la penetración de los electrones detectados es del orden de 500 nm.

Para la obtención de los rayos γ (ver Apéndice II) se utilizó una fuente de radiación γ de ^{57}Co en una matriz de Rhodio. La figura 1.3 muestra el decaimiento del ^{57}Co , vemos que el nivel de 14,4 KeV esta bien poblado, pues el

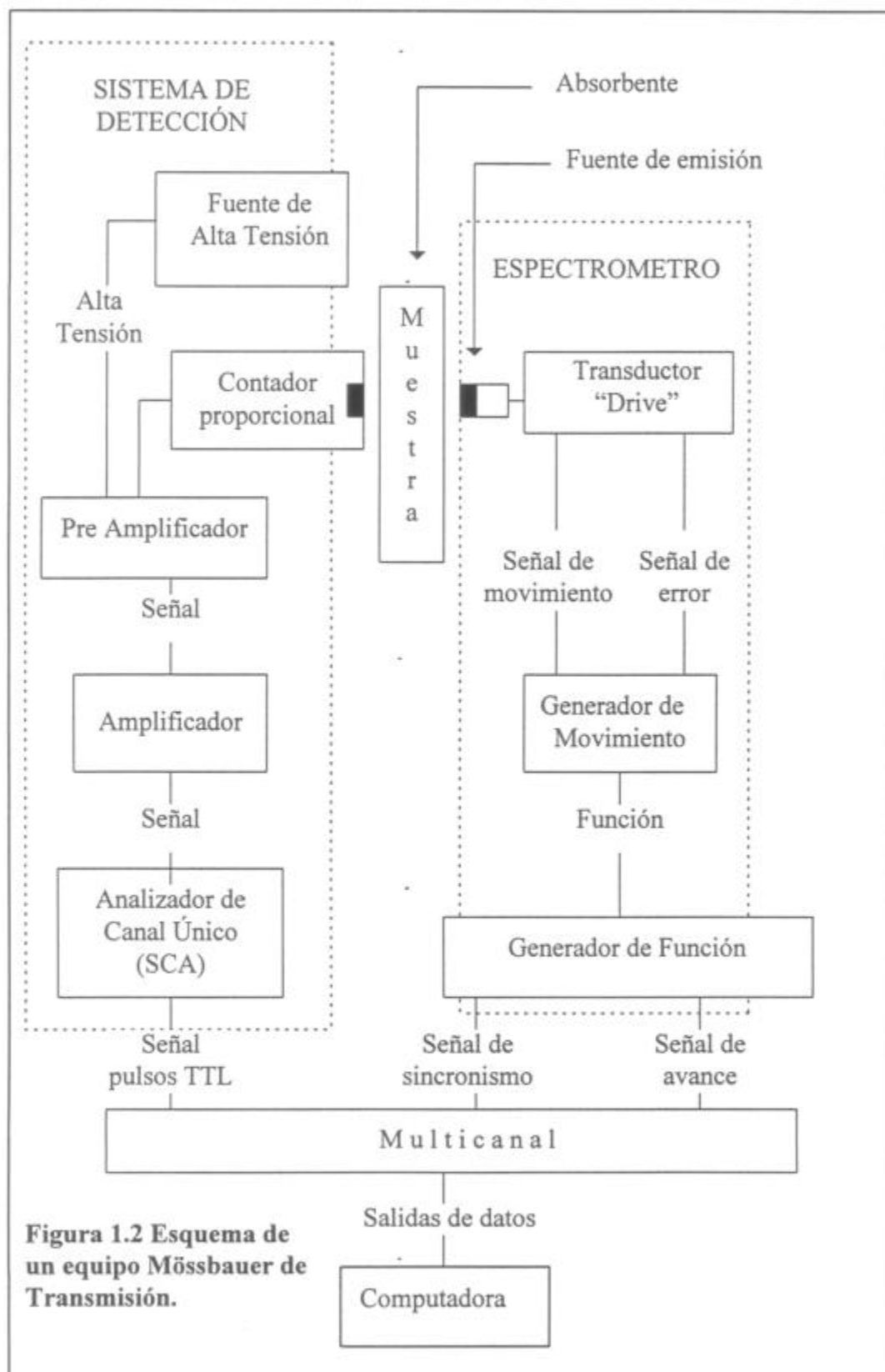
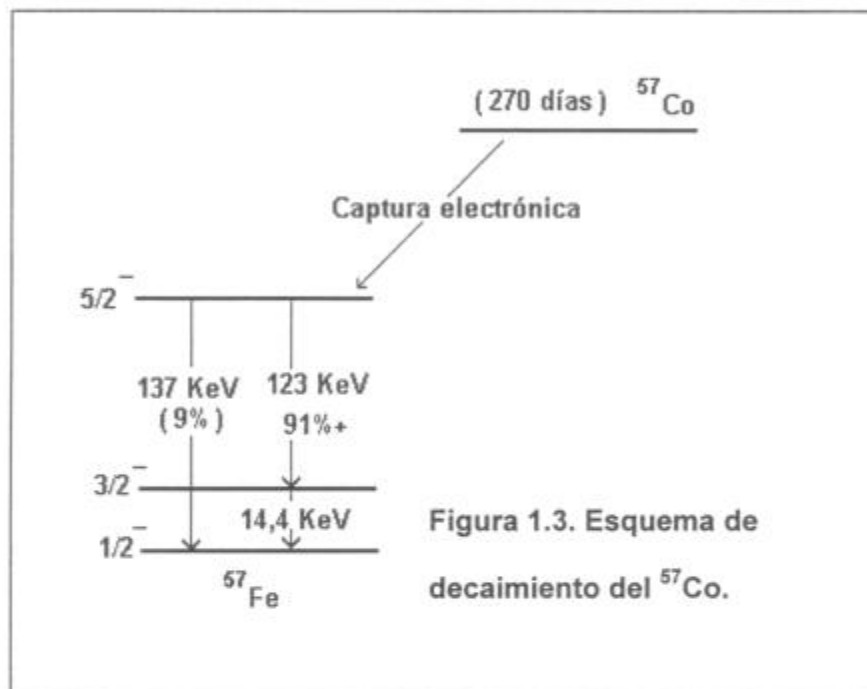


Figura 1.2 Esquema de un equipo Mössbauer de Transmisión.

91% decae a esta energía; de estos 1 de cada 10 decaimientos emiten rayos γ de 14,4 KeV y el resto decaen emitiendo electrones de conversión interna.



El espectrómetro consiste en un generador de funciones, un generador de movimiento y el transductor de velocidades (Drive). Las interacciones hiperfinas (Apéndice II) ocasionan un corrimiento en los niveles de energía por lo que es necesario variar la energía de emisión de la fuente para lograr la absorción resonante. Por efecto Doppler¹ es posible modificar la energía del rayo γ de la fuente (ver Apéndice II). Para controlar la variación en la energía de emisión de la fuente radioactiva, la fuente es montada sobre un vibrador de velocidad controlable (el drive).

El generador de función da la forma de la onda, en general la forma de onda de aceleración constante (que resulta en una función triangular simétrica) es utilizada. De esta forma a iguales incrementos de velocidad corresponden

¹ $E_D = (v/c)E_\gamma$, donde c es la velocidad de la luz, E_γ es la energía del rayo γ , v es la velocidad relativa entre fuente y absorbente y E_D es la variación de la energía del rayo γ .

iguales intervalos de tiempo. El generador de funciones manda además, una señal de sincronismo (START) al multicanal que marca el comienzo de cada ciclo de canal. De este modo a cada canal le corresponde un valor de velocidad.

El generador de movimiento compara la señal de referencia del generador de funciones y la señal de la velocidad real inducida en la bobina y envía la señal de error al transductor de velocidades, manteniendo de esta forma las desviaciones en un mínimo (del orden de 0,1% de la velocidad real). Finalmente el transductor de velocidades es el que controla el movimiento de la fuente.

El detector junto con el sistema de detección de Espectroscopía Mössbauer consiste en :

- * Un contador proporcional Reuter Stokes con su filamento a alto voltaje, lleno con una mezcla gaseosa de Kr y CO₂. Estos detectores son utilizados por su alta eficacia en la detección de fotones de alrededor de 14,4 KeV.
- * El Pre-Amplificador y Amplificador transforman la señal del contador proporcional en pulsos del orden de los Volts, en una forma apta para ser leído por el Analizador de canal único (SCA).
- * El SCA discrimina en energía para limitar los pulsos contados sólo a los fotones de 14.4 KeV. Aquí es sincronizada la señal con el patrón de velocidad (pulso TTL) y alimenta el multicanal.
- * El Multicanal registra el número de eventos que fueron producidos durante el tiempo de permanencia en cada canal (512 en total), el avance en canales se hace por medio del reloj externo que proviene del generador de funciones.

En el absorbente son puestas las muestras para su análisis. En el caso de geometría de transmisión, los productos de corrosión extraídos fueron colocados en un portamuestra para su análisis. La preparación del portamuestra para su análisis es una parte esencial en la obtención de un buen espectro Mössbauer.

El espesor del absorbente t_A es importante ya que si es muy grande, las líneas de resonancia se tornan bastantes anchas y pierden la forma lorentziana

de la línea; y si el espesor es muy pequeño la relación señal - ruido es muy baja, por lo que sería necesario mucho tiempo en la obtención del espectro. El cálculo del absorbente ideal es importante para obtener el mejor resultado deseado en el menor tiempo posible. La próxima sección presenta un ejemplo del cálculo de absorbente ideal utilizando la aproximación del "absorbente delgado".

Para que los compuestos de Fe estén uniformemente distribuidos en el volumen, los productos de corrosión fueron mezclados y compactados con azúcar, de esta forma los compuestos de Fe quedan orientados al azar (Apéndice II), y uniformemente distribuidos en el volumen. Además de esto, la azúcar es transparente a los rayos γ Mössbauer e inertes a los compuestos a analizar. Como la azúcar tiene mayor cristalinidad cuando esta mejor refinada, es recomendable utilizar azúcar que este lo menos refinada posible.

1.4.2 Preparación de los Productos de Corrosión para Análisis.

El espesor efectivo del absorbente t_A en el caso de espectros de una sola línea de resonancia es :

$$t_A = \sigma_0 f_A d_A n a$$

donde d_A es el espesor absorbente en cm;

n es el número de átomos por cm^3 del elemento de interés;

a es la abundancia del isótopo resonante;

f_A es la fracción Mössbauer del absorbente y

σ_0 es la sección eficaz de absorción.

La aproximación de absorbente delgado es utilizada para que la línea transmitida sea una lorentziana con ancho $\Gamma = \Gamma_A + \Gamma_E$ (los sub índices indican absorción y emisión, respectivamente) [5]. La cantidad ideal de material para obtener el espesor ideal dependerá de los coeficientes de absorción de masa electrónica μ_e para los rayos γ . El espesor ideal de estos óxidos fue calculado utilizando la relación :

$$\text{espesor } t \text{ (g/cm}^2\text{)} = (1 \text{ ó } 2) / \sum_i (f \mu_e)_i$$

donde f representa la fracción de masa del i -ésimo elemento absorbente, y el 1 ó 2 depende si los elementos presentes tienen un alto coeficiente de absorción o un bajo coeficiente de absorción.

Suponga por ejemplo que los productos de corrosión estén formados por FeCO_3 , Fe_3C y Fe_2O_3 en iguales fracciones.

Compuesto	Fe	C	O	
FeCO_3	1	1	3	
Fe_3C	3	1	-	
Fe_2O_3	2	-	3	
total	= 6	= 2	= 6	Σ
masa atómica	55,85	12	15,999	
masa total del elemento	335,1	24	96	455,1
fracción f_i	0,736	0,053	0,211	
$\mu_{e,i}$ [5]	64	0,87	2,2	
$f \times \mu_e$	47,10	0,05	0,46	47,61cm²/g

El espesor ideal del absorbente será $t_A = 1/\Sigma(f \times \mu_e) = 21 \text{ mg/cm}^2$. Los portamuestras del laboratorio tienen un diámetro de 1,9 cm por lo que la cantidad de productos de corrosión requerida para obtener un buen espectro debe ser aproximadamente de 60 mg. Como se obtuvo poca cantidad de productos de corrosión para cada probeta, el diámetro interno del portamuestra fue disminuido para mantener el espesor ideal calculado.

1.4.3 Obtención de Espectros.

Como los espectros fueron obtenidos en geometría de transmisión, la absorción resonante ocurre cada vez que la energía del rayo γ modificada por el corrimiento Doppler coincide con el salto en energía de un nivel hiperfino. El detector no registra este cuanto y aparece un mínimo a esa velocidad. Como el barrido fue hecho en velocidades, el espectro obtenido relaciona absorción y velocidad.

1.4.4 AJUSTE DE ESPECTROS

La información del espectro Mössbauer debe ser extraída calculando los parámetros hiperfinos al deconvolucionar el espectro. Para ello fue utilizado el programa NORMOS tanto para sitios como para distribuciones.

El programa Normos para sitios fue utilizado cuando cada sub espectro corresponden a sitios de Fe bien definido, es decir que todos los átomos o iones de Fe, representados por el sub espectro, tienen exactamente los mismos entornos.

El programa Normos para distribuciones se utiliza cuando se sospecha una situación en la que los átomos o iones de Fe que conforman un compuesto determinado tienen entornos levemente diferentes .

La cantidad de sub espectros que se espera encontrar y los valores iniciales de los parámetros hiperfinos de cada sub - espectro son los datos de entradas en la rutina del NORMOS. La desviación que existe entre el modelo teórico propuesto y los datos experimentales es calculada utilizando el método de cuadrados mínimos (χ^2). Se fueron iterando los parámetros hasta minimizar el χ^2 (hasta que el valor normalizado sea próximo a 1). El apéndice III detalla la forma de ajuste utilizado.

BIBLIOGRAFÍA

1. Galvele J. Duffó G. Procesos de Corrosión. Instituto de Tecnología "Profesor Jorge A Sabato", CNEA-UNSAM, Argentina (1997); cap 3-4.

2. DeGrave E, Persoons RM, Vanderberghe RE, Chambaere DG, ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy Analysis of a Welding Wire's Coating. *Hiperfine Interactions* 45, 1-4 (1989): pág: 353-358.
3. Hermida D. Cristalografía y Difracción. Instituto de Tecnología "Profesor Jorge A. Sabato, CNEA-UNSAM, Argentina (1997): cap 4-6.
4. Saragovi, C. Estudio Mössbauer de los Óxidos Cerámicos $(\text{TR})\text{Ba}_2(\text{Cu,Fe})_3\text{O}_{7\pm\delta}$. Tesis Doctoral. Universidad de Buenos Aires, Argentina (1990): cap 2.
5. Long GJ, Cranshaw TE, Longworth G. The ideal Mössbauer Effect Absorber Thicknesses. *Mössbauer Effect Reference and Data Journal* 6, 2 (1983): pag 42-49.

CAPÍTULO 2 RESULTADOS

A continuación se presenta los resultados obtenidos al utilizar las técnicas de Difracción de Rayos X y Espectroscopía Mössbauer, para identificar los productos de corrosión extraídos de las probetas SJ-1 y S1-1. Se recuerda la nomenclatura utilizada en este trabajo, RM para el proceso de extracción manual y US para el proceso de extracción con equipo de Ultrasonido.

2.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Dada la poca cantidad de productos de corrosión extraída por RM, tanto en las probetas SJ-1 como S1-1 (~10 mg), se utilizó la técnica fotográfica de Debye-Scherrer con los productos de corrosión de la probeta SJ-1, identificando únicamente la hematita (Fe_2O_3).

Esta técnica presenta numerosos errores sistemáticos y como el único producto identificado no corresponde a los productos de corrosión mencionados en la literatura, se procedió a utilizar un difractómetro para identificar los productos de corrosión.

Se utilizó un difractómetro PHILIPS PW 3710 colocando la muestra en una espiga de vidrio. La identificación de los productos de corrosión se realizó por comparación de las reflexiones experimentales con las existentes en la base de datos PDF1, mediante el programa PC-Identify PW-1876.

Cuando se procedió a obtener el difractograma de los productos de corrosión extraídos por RM de la probeta S1-1, dada la poca cantidad de los productos, el difractograma muestra un gran hombro para bajo ángulo, lo cual indica la dificultad de enfocar el haz sobre los productos de corrosión (Figura

2.1 al final del capítulo). Este diagrama muestra una relación señal-ruido muy baja que hace imposible la identificación de los productos extraídos por RM.

Los difractogramas de los productos de corrosión extraídos por US muestran una mejor relación señal ruido (Figuras 2.2 a y b al final del capítulo).

Las Tablas 2.1 y 2.2 presenta los ángulos (en 2θ) de los picos de absorción identificados en los difractogramas de los productos de corrosión extraídos por Ultrasonido de las probetas SJ-1 y S1-1, respectivamente; así como los compuestos identificados para cada muestra. Los números entre paréntesis () indican la intensidad relativa de los picos.

Tabla 2.1. Posiciones experimentales y teóricas (2θ) de los picos del difractograma de los productos de corrosión extraídos por US de la Probeta SJ-1. Los asteriscos (*) indican los picos mas intensos del compuesto identificado.

Exp. $\pm$ 0,005	Fe ₃ C	Exp. $\pm$ 0,005	Fe ₃ C
33,310		49,135	49,202(43)
34,995	35,293(4)	51,785	51,907(19)
37,640	37,698(43,41)	54,385	54,280(5)
39,760	39,867(22)	54,385	54,496(15)
40,650	40,702(22)	56,080	56,107(8)
42,905	42,953(57)*	58,045	58,099(19)
43,705	43,818(67)*	61,335	61,376(8)
44,560	44,647(56)	64,785	64,939(1)
45,015	45,071(100)*	70,830	70,961(17)
45,835	45,943(53)	75,615	75,569(5)
48,580	48,483(5)	78,015	78,055(14)
48,580	48,673(32)	78,575	78,752(16)

Para los productos extraídos de la probeta SJ-1 fue identificado únicamente Fe₃C.

En el caso de los productos extraídos de la probeta S1-1, el diagrama de difracción muestra picos correspondientes a la pintura de plata, utilizada para mejorar el contacto en el proceso electroquímico, que se desprenden por efecto del US. Como productos de corrosión se identifican picos correspondientes al FeCO₃, oxihidróxido en general y carburos Fe-C y Fe₃C.

Existen algunos picos que no fueron identificados como compuestos de hierro, pero sí como cloruro de sodio (NaCl). Esto puede ser debido a una contaminación dada la gran cantidad de iones Cl^- (75.000 ppm) en la solución SCHLMS.

Tabla 2.2. Posiciones experimentales y teóricas (2θ) de los picos del difractograma de los productos de corrosión extraídos por US de la Probeta S1-1. Los asteriscos (*) indican los picos mas intensos de cada compuesto identificados.

Exp. $\pm 0,005$	FeCO_3	FeOOH	Fe-C	Fe_3C	NaCl	Ag
26,820		26,770(100)*				
27,400					27,381(13)	
31,740	32,049(100)*				31,746(100)*	
34,015		34,061(25)				
35,225		35,222(55)*				
37,700				37,698 (41,43)		
38,145	38,402(20)					38,334(100)*
39,325		39,287(35)*				
39,915			40,017(35)*	39,867(22)		
40,745				40,702 (22)		
42,155	42,392(20)					
43,010			42,707(45)*	42,953(57)*		
43,835				43,818(67)*		
44,345						44,355(40)*
44,705				44,647(56)		
45,060			45,005(100)*	45,071(100)*		
45,475					45,529(55)*	
45,605						
45,945	46,239(20)			45,943(53)		
46,540		46,515(20)				
48,665				48,673(32)		
49,235				49,202(43)		
51,915	52,704(30)			51,907(19)		
54,520	52,924(35)			54,496(15)		
56,155		56,003(35)*		56,107(8)		
56,500					56,580(15)*	
58,175				58,099(19)		
59,965				59,851(5)		
61,405	61,624(14)			61,376(8)		
64,460		64,516(15)				64,546(25)*
66,240				66,581(6)	66,351(6)	
70,915				70,961(17)		
75,285						
75,550				75,569(5)	75,449(11)	
77,380						
77,640						77,626(26)*
78,155				78,055(14)		
78,685				78,752(16)		

2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Las mediciones se realizaron en geometría de transmisión utilizando una fuente de ^{57}Co en matriz de Rhodio. El barrido de velocidades fue con aceleración constante. Los diferentes barridos están tabulados en la tabla 2.3. Los espectros analizados aparecen al final del Capítulo.

Inicialmente se utilizaron tres probetas S1-1. La extracción de los productos de corrosión fue hecho por RM. En primera instancia, utilizando una espátula de acrílico se pudo extraer una cantidad de 6 mg. El espectro obtenido será identificado como S1-1 [RM #1]. Con el fin de extraer una mayor cantidad se utilizó una espátula de vidrio (de mayor dureza) para raspar las otras probetas, extrayendo 9 y 14 mg, respectivamente. Los espectros obtenidos serán identificados como S1-1 [RM #2] y S1-1 [RM #3], respectivamente.

Para la obtención de S1-1 [RM #2] fue fijado inicialmente un barrido con velocidad máxima de 14 mm/s. Como no aparecieron picos de absorción alrededor y más allá de los 10 mm/s, el espectro fue ampliado disminuyendo la velocidad máxima a 9mm/s. De esta forma se logra una mejor resolución, pudiéndose obtener una mayor información. Los espectros ajustados de las probetas S1-1 fueron los obtenidos con un barrido con velocidad máxima de 7 mm/s. En cambio, para las probetas SJ-1, la mayoría de los espectros ajustados fueron los obtenidos con un barrido de velocidad máxima de 11 mm/s.

Se adquirió el S1-1 [RM #1] a baja temperatura (15 K), ya que algunas fases con parámetros muy parecidos se diferencian cuando están a 15 K. En el siguiente capítulo se explican con mayores detalles las razones por las cuales fue obtenido este espectro.

El espectro de los productos de corrosión extraídos por US de las probetas que inicialmente fueron extraídos por raspado se identifica como S1-1

[RM + US]. Inicialmente el S1-1 [RM + US] fue obtenido con un barrido de velocidad máxima de 7 mm/s. También fue obtenido otro espectro a baja temperatura. Para observar si aparecen picos de absorción más allá de los 7 mm/s, el barrido fue aumentado a una velocidad máxima de 11 mm/s.

El espectro de los productos de corrosión extraídos solamente por US se identifica como S1-1 [US]. La S1-1 [US] fue obtenido con un barrido de velocidad máxima de 11mm/s.

TABLA 2. 3 Velocidades de Barrido de los distintos espectros.

Espectros	Vel. de barrido (mm/s)			
SJ-1 [RM #1]	3 ⁽¹⁾		11 ⁽²⁾	
SJ-1 [RM #2]			11 ⁽¹⁾	
SJ-1 [RM2+US]			11 ⁽¹⁾	
SJ-1 [US]			11 ⁽¹⁾	
S1-1 [RM #1]		7 ⁽¹⁾⁽²⁾	11	
S1-1 [RM #2]		7 ⁽¹⁾	9	14
S1-1 [RM #3]		7 ⁽¹⁾	11	
S1-1 [RM+US]		7 ⁽¹⁾⁽²⁾	11	
S1-1 [US]		7 ⁽¹⁾		

⁽¹⁾ espectros ajustados.

⁽²⁾ espectros obtenidos tanto a temperatura ambiente como a 15 K.

El espectro de los productos de corrosión extraídos por raspado de la probeta SJ-1 se identifica como SJ-1 [RM #1]. Inicialmente el SJ-1 [RM #1] fue obtenido con un barrido de velocidad máxima de 11 mm/s, también se obtuvo el espectro a baja temperatura. Finalmente se amplió el espectro al hacer un barrido con velocidad máxima de 3 mm/s.

El espectro de los productos de corrosión extraídos por US de la probeta SJ-1 se identifica como SJ-1 [US]. El SJ-1 [US] fue obtenido con un barrido de velocidad máxima de 11 mm/s.

Las dos últimos espectros mencionados corresponden a los productos de corrosión extraídos de una misma probeta SJ-1, la mitad de la probeta fue raspada, identificando al espectro de estos productos como SJ-1 [RM #2], luego la probeta fue llevada al US, y el espectro de los productos extraídos se

identifica como SJ-1 [RM2+US] . Estos dos últimos espectros (SJ-1 [RM #2] y SJ-1 [RM2+US]) fueron obtenidos con un barrido con una velocidad máxima de 11 mm/s. Estos espectros fueron obtenidos para detectar el compuesto que aparece claramente en los S1-1 [RM+US] y [US] y no en el SJ-1 [US]. El próximo Capítulo se explica en detalle el motivo de estas dos últimas mediciones.

Como cada espectro está conformado por 256 canales, cada uno de ellos debe tener asignado una velocidad en mm/s. Para hallar la correspondencia entre los canales y las velocidades fueron utilizados compuestos de calibración, cuyos parámetros hiperfinos son conocidos de antemano. En nuestro caso utilizamos el hierro metálico (α -Fe) con parámetros [1] $CI = 0$ mm/s; $DC = 0$ mm/s; $H_{HF} = 33$ Tesla; o el nitroprusiato de sodio ($Na_2[Fe(CN)_5(NO)] \cdot 2H_2O$) con parámetros hiperfinos [1] de $CI = -0,258$ mm/s y $DC = 1,7$ mm/s.

Una vez obtenidos los espectros, éstos son ajustados con el programa NORMOS (para sitios cristalinos). El número de subespectros, así como los valores iniciales de los parámetros hiperfinos y el ancho y área de cada subespectro es especificado en la entrada del programa. El programa permite tener hasta 10 grados de libertad, por lo cual siempre se fijan algunos valores iniciales, permitiendo que el programa ajuste los otros parámetros.

Como el número de grados de libertad es bajo, si no se cuenta con un mínimo de conocimiento de los compuestos que se espera encontrar, el proceso de ajuste puede llegar a ser muy engorroso y hasta frustrante. Para evitar este inconveniente, la persona que maneja este programa debe tener un entrenamiento visual y la información de lo que espera encontrar. Así podrá justificar la elección de los parámetros iniciales asignados.

La tabla 2.4 muestra los valores de los parámetros hallados.

La tabla 2.5 presenta los parámetros hiperfinos de algunos productos de corrosión reportados en la literatura. La tabla 2.6 presenta la identificación de los compuestos que corresponden a cada sub espectro, con sus respectivas áreas porcentuales. La interpretación de estos resultados se realizará en el próximo Capítulo.

Tabla 2.4. Parámetros obtenidos por Espectroscopía Mössbauer

SJ-1	CI (mm/s)	DC (mm/s)	H _{hf} (T)	S1-1	CI (mm/s)	DC (mm/s)	H _{hf} (T)
[RM #1] (FIG 3.3)	0,36	0,97	-	[RM #1] (FIG 3.7)	0,15	0,47	-
	0,39	0,57	-		0,36	0,61	-
	0,16	0,47	-		0,31	1,11	-
	0	0	33		0,33	1,15	-
[US] (FIG 3.6)	0,16	0	18(*)	[RM#2] (FIG 3.8)	0,37	0,57	-
	0	0	33		0,16	0,46	-
	0,37	0,97	-		1,2	1,79	-
	0,37	0,57	-		0	0	33
	0,13	0,49	-		0,29	1,16	-
[RM #2] (FIG 3.4)	0,18	0	18(*)	[RM #3] (FIG 3.9)	0,33	0,62	-
	0	0	33		0,11	0,47	-
	0,35	0,97	-		-0,05	0	33
	0,36	0,57	-		1,25	1,91	-
[RM2+US] (FIG 3.5)	0,27	0	20(*)	[RM+US] (FIG 3.10)	0,35	1,06	-
	0	0	33		0,32	0,60	-
	0,36	0,96	-		0,12	0,41	-
	0,35	0,58	-		1,12	1,90	-
[US] (FIG 3.11)	0,37	0,96	-	[US] (FIG 3.11)	0,37	0,96	-
	0,37	0,57	-		0,37	0,57	-
	1,25	1,79	-		1,25	1,79	-
	0,15	0,49	-		0,15	0,49	-

(*) ajustes hecho con el programa NORMOS para distribuciones. El campo H_{hf} presentado es el que presenta mayor área relativa.

TABLA 2.5. PARÁMETROS HIPERFINOS MÖSSBAUER (REPORTADO)

Compuesto	CI (mm/s)	DC (mm/s)	H _{hf} (Tesla)	ancho (mm/s)
Fe-C [2]	~0,17	0,4 - 0,5	---	0,40
α-Fe [1]	0	0	33	--
Fe ₃ C [3]	0,19	--	22	--
FeCO ₃ [4]	1,2	1,79	---	--
βFeOOH[5]	0,37	0,96	---	--
	0,37	0,56	---	--
γ FeOOH [5]	0,37	0,96	---	--
	0,37	0,56	---	--

Fe-C = carburos Fe-C.

α-Fe = ferrita del material base.

Fe₃C = cementita.

FeCO₃ = siderita

FeOOH = oxi hidróxido. Tanto el γ FeOOH o lepidocrocita, como el βFeOOH o akaganeita tienen los mismos parámetros a temperatura ambiente (300 K).

Tabla 2.6. Compuestos identificados por Espectroscopía Mössbauer con sus respectivas áreas porcentuales.

SJ-1					
ESPECTROS	FIGURAS	FeOOH	Fe-C	α -Fe	Fe ₃ C
SJ-1 [RM #1]	2.3	13,1	65,7	21,2	-
SJ-1 [RM #2]	2.4	57,5	-	26,7	15,8
SJ-1 [RM2+US]	2.5	69,8	-	8,2	22,0
SJ-1 [US]	2.6	9,0	5,0	3,3	82,7
S1-1					
ESPECTROS	FIGURAS	FeOOH	Fe-C	α -Fe	FeCO ₃
S1-1 [RM #1]	2.7	46,6	53,4	-	-
S1-1 [RM #2]	2.8	25,5	63,6	6,1	4,8
S1-1 [RM #3]	2.9	40,8	53,0	4,5	1,7
S1-1 [RM+US]	2.10	75,8	10,6	-	13,6
S1-1 [US]	2.11	47,5	47,9	-	4,6

BIBLIOGRAFÍA

1. Mössbauer Effect Data Center. Information Services and Activities. University of North Carolina, North Carolina, Estados Unidos (1990)
2. Bakker P, DeGrave E, Van Walle E, Fabri A. RPV Steel Embrittlement by Mössbauer Spectroscopy. Conference Proceeding Vol 50, ICAME, Italia (1995): pág 145-148.
3. Cohen R, Applications of Mössbauer Spectroscopy Vol II Academic Press Inc. Estados Unidos (1980): cap 7.
4. Vandenberghe, RE. Mössbauer Spectroscopy and Applications in Geology. International Training Centre for Post-Graduate soil Scientists, Bélgica (1991) cap 5.
5. Oh S, Cook D, Townsend H. Characterization of iron oxides commonly formed as corrosion products on steel. Hyperfine Interactions 112, 1-4 (1998): pag 59-65.

Figura 2.1 Difractograma de los productos de corrosión
extraídos por raspado de la probeta S1-1.

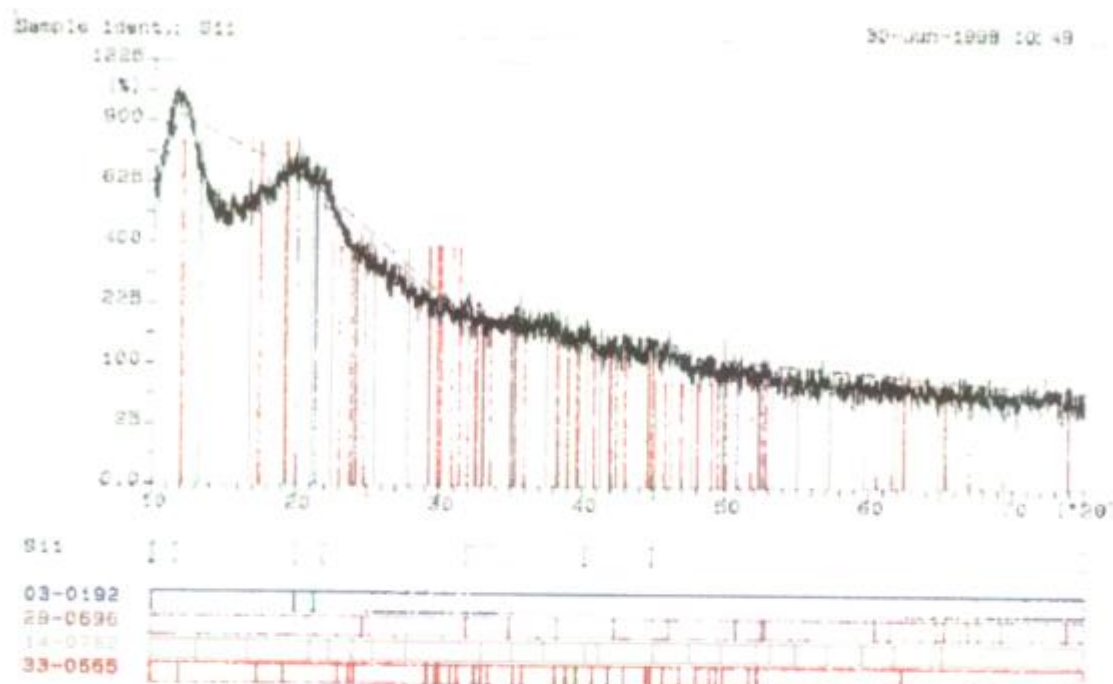


Figura 2.2 a. Difractograma de los productos de corrosión
extraídos por Ultrasonido de la probeta SJ-1.

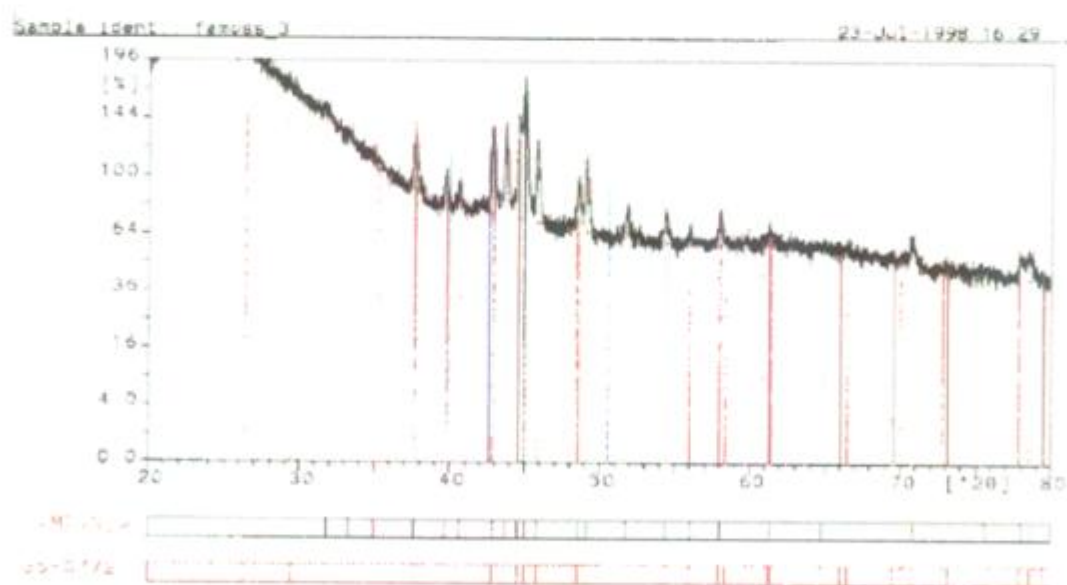


Figura 2.2 b Difractograma de los productos de corrosión extraídos por Ultrasonido de la probeta S1-1.

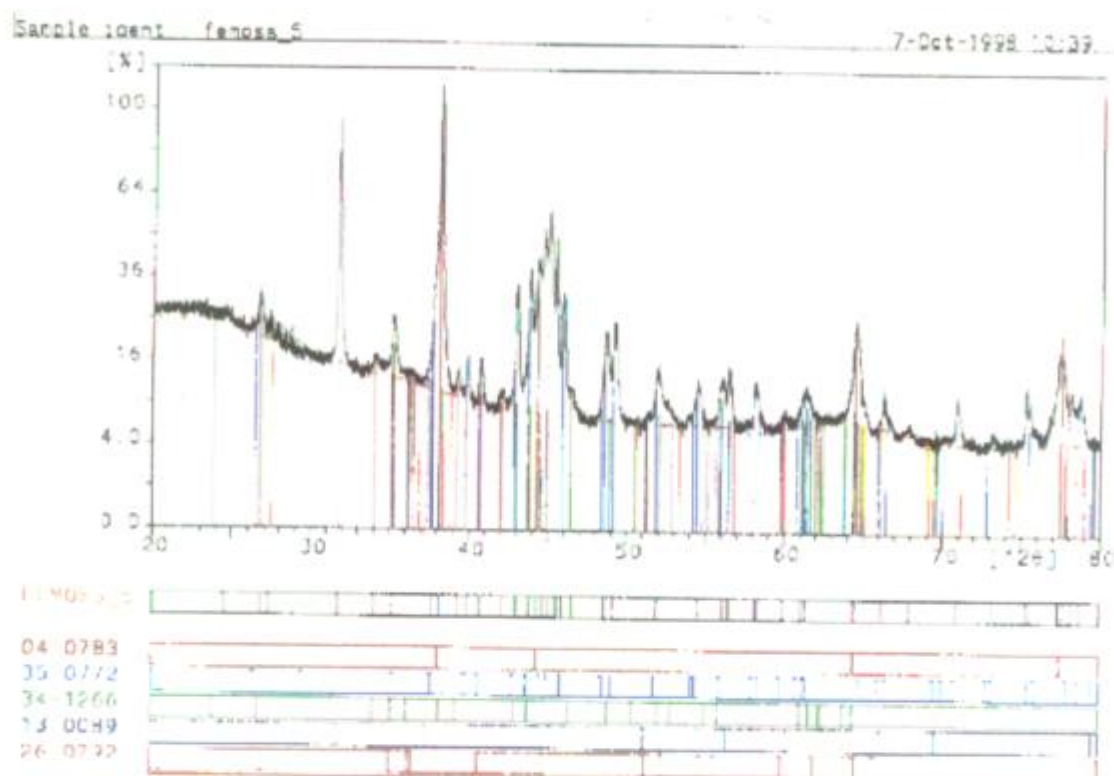
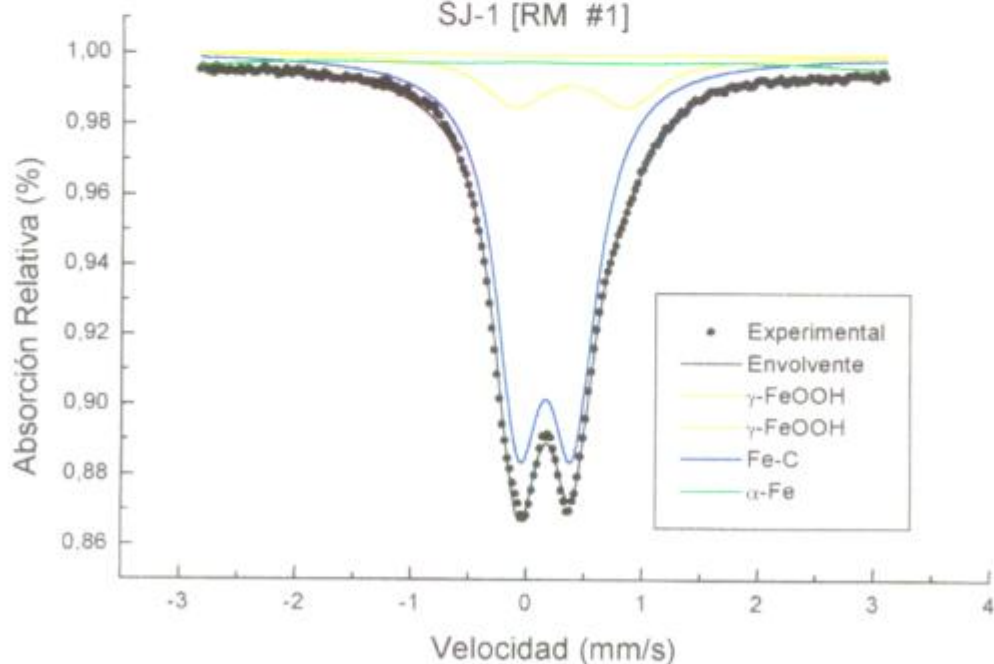
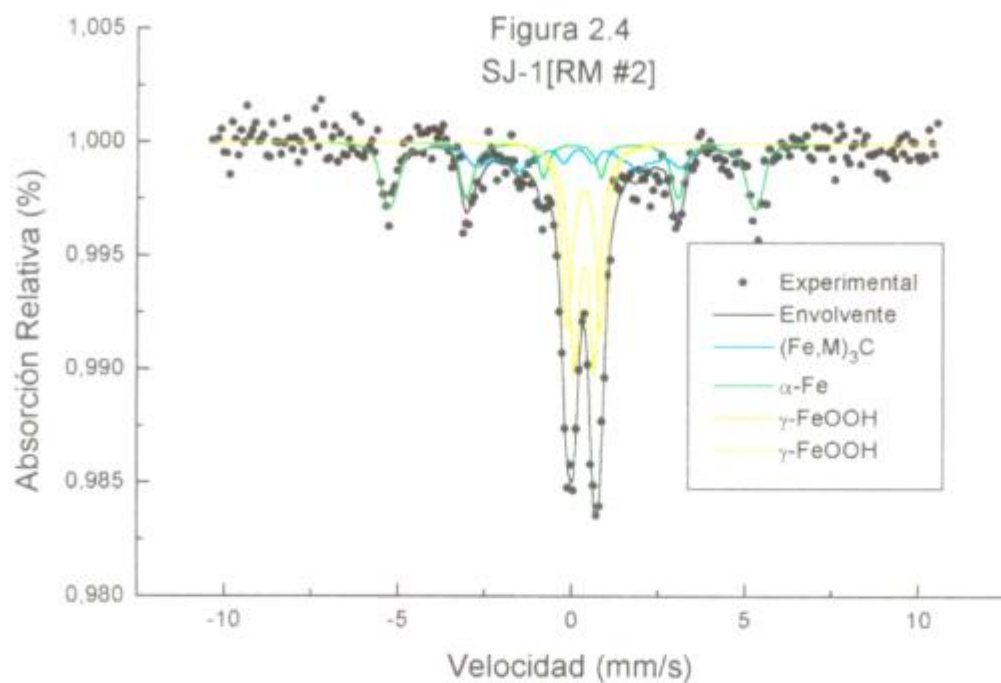


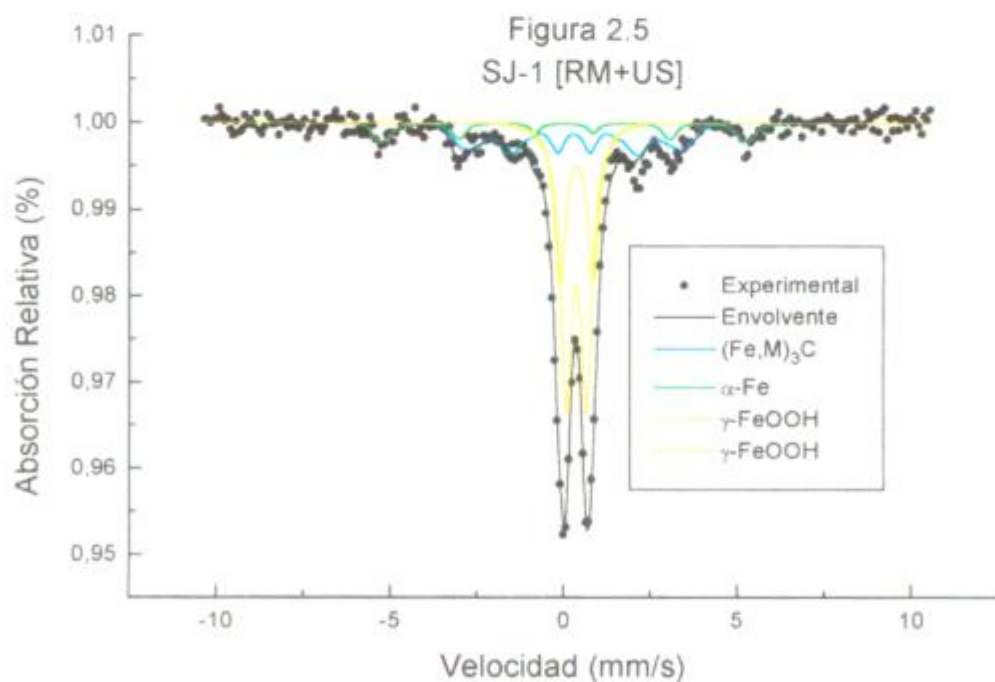
Figura 2.3
SJ-1 [RM #1]



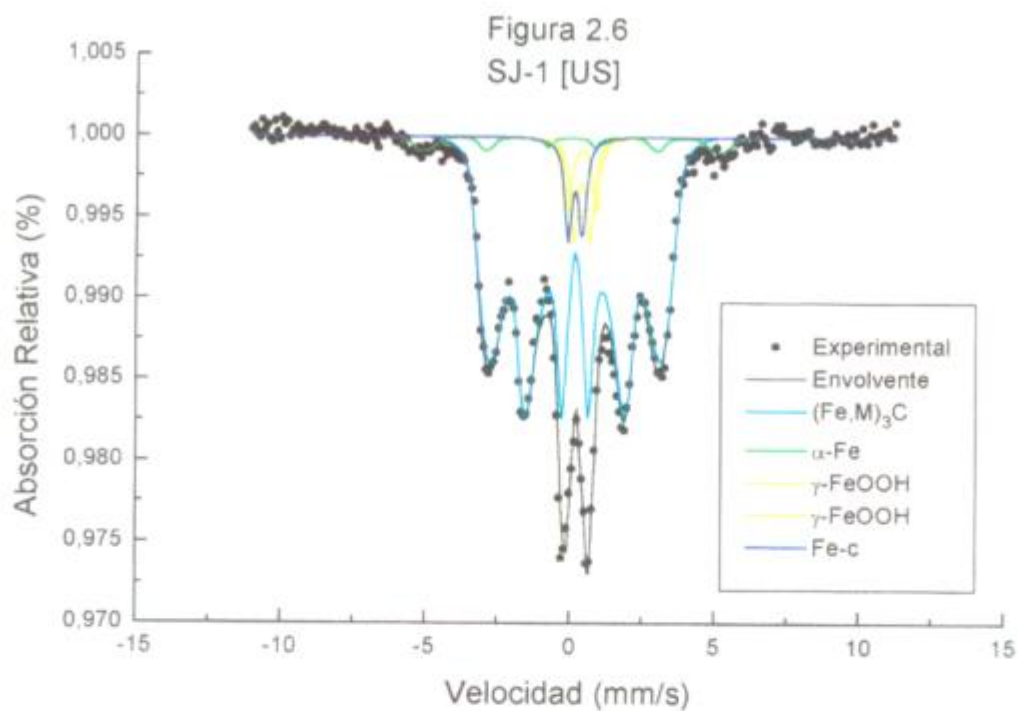
Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de los productos de corrosión extraídos por raspado manual de la probeta SJ-1 (5 mg).



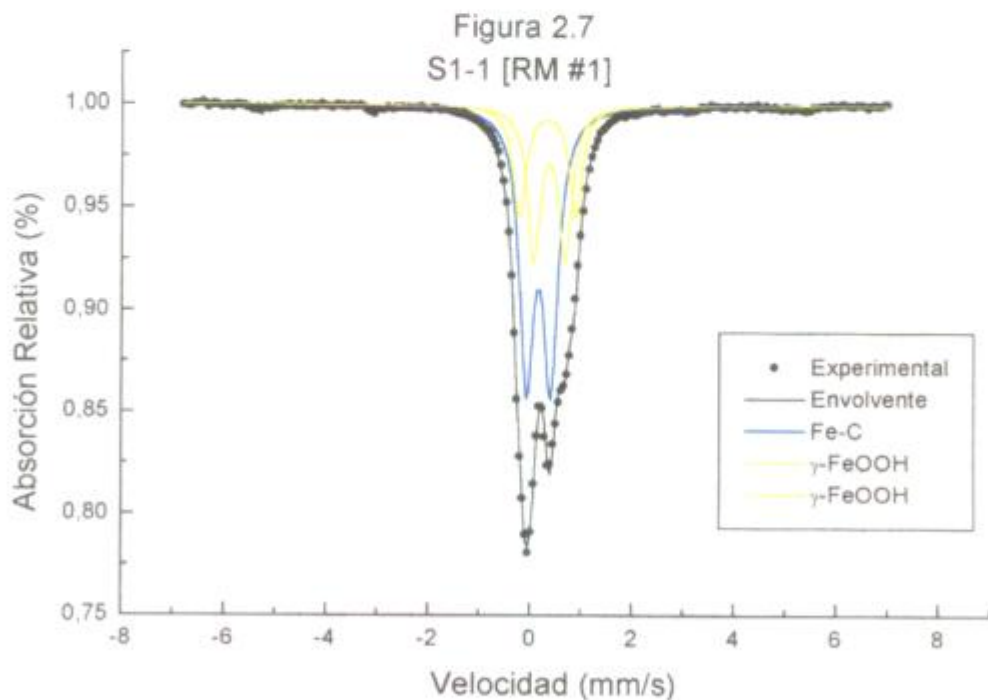
Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de los productos de corrosión extraídos por raspado manual de la probeta SJ-1.



Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de los productos de corrosión extraídos por raspado manual y con equipo de ultrasonido de la probeta SJ-1.

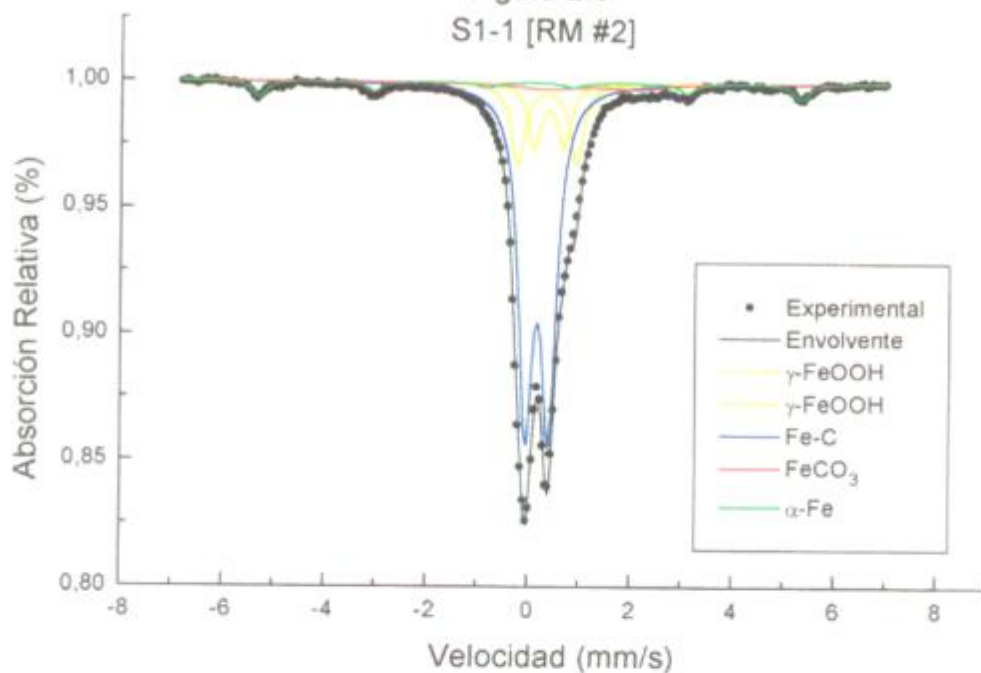


Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de los productos de corrosión extraídos con equipo de Ultrasonido de la probeta SJ-1.



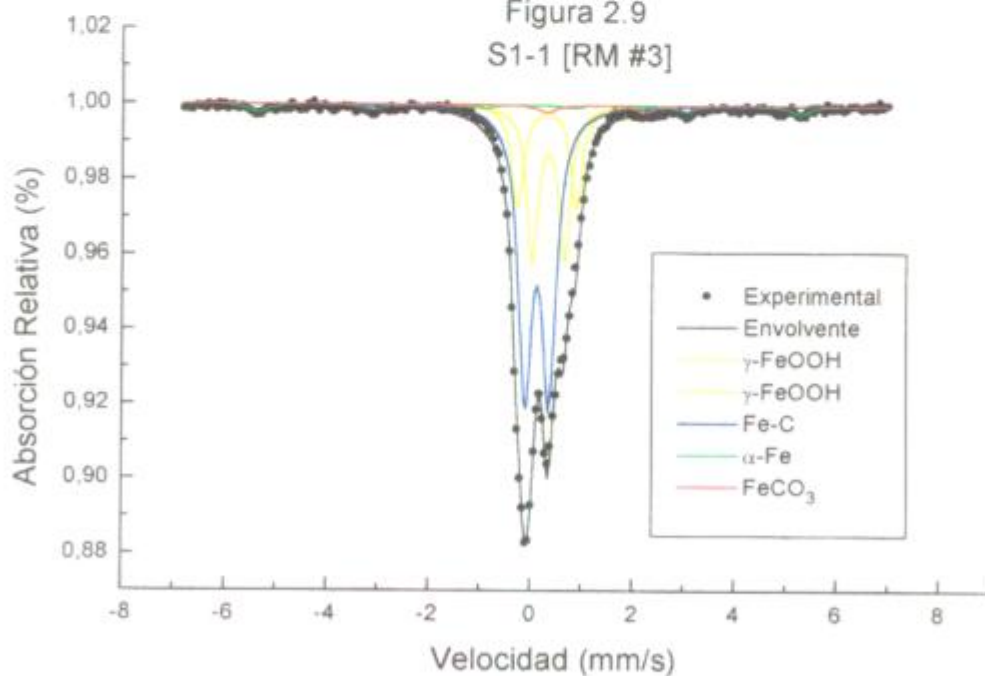
Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de los productos de corrosión extraídos por raspado manual de la probeta S1-1 (6 mg).

Figura 2.8
S1-1 [RM #2]

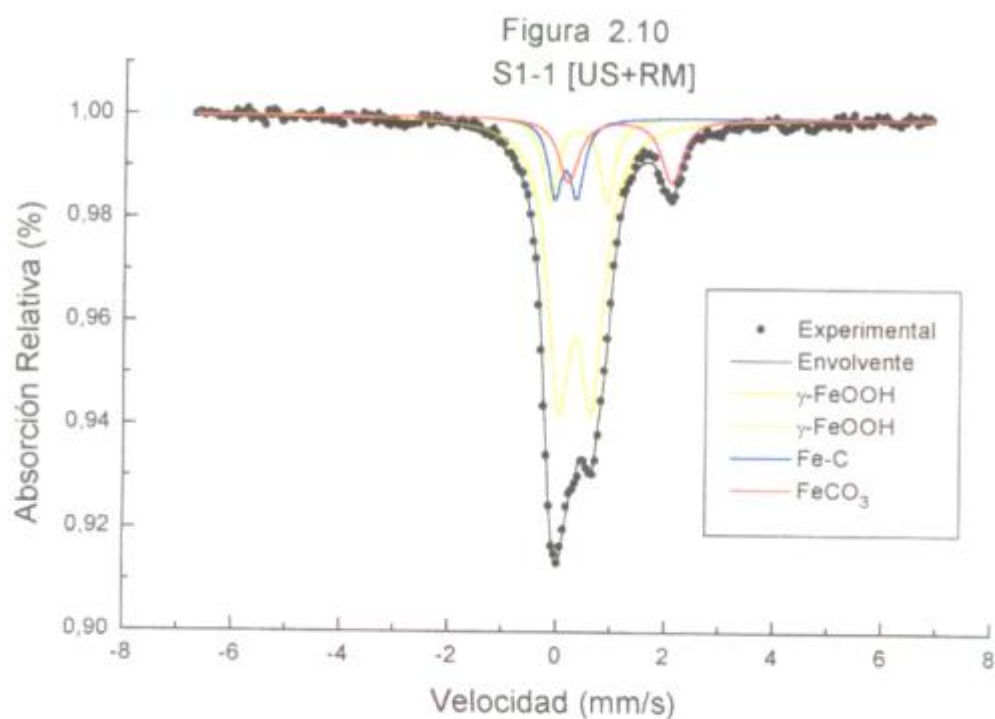


Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de los productos de corrosión extraídos por raspado manual de la probeta S1-1 (9 mg).

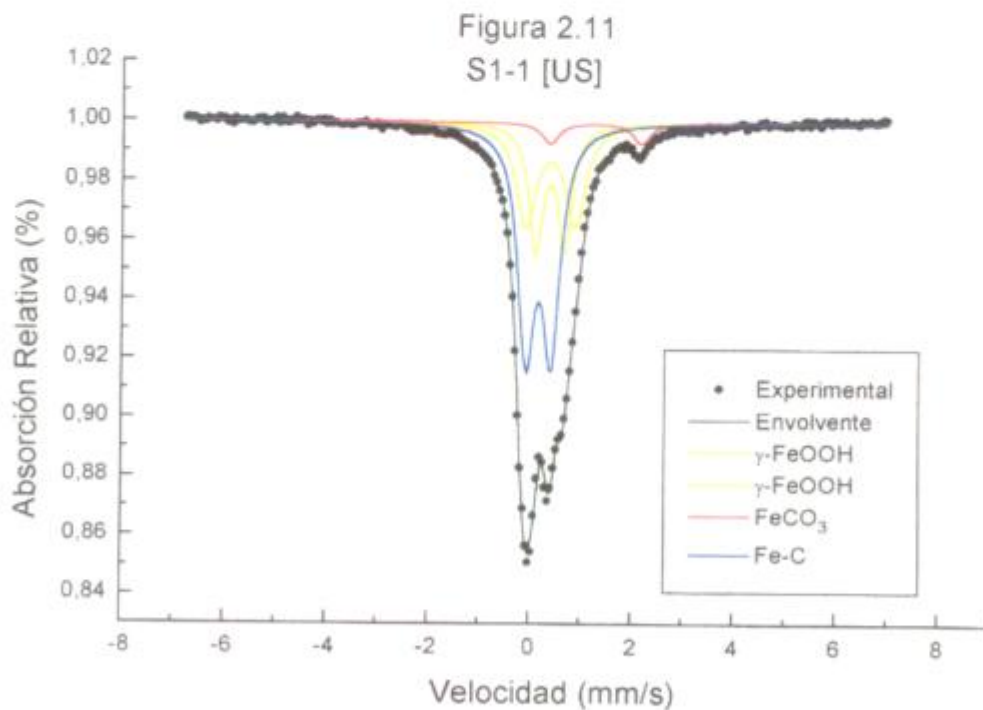
Figura 2.9
S1-1 [RM #3]



Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de los productos de corrosión extraídos por raspado manual de la probeta S1-1 (14 mg).



Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de los productos de corrosión extraídos con equipo de Ultrasonido a las probetas S1-1 raspadas anteriormente.



Espectro Mössbauer a temperatura ambiente de los productos de corrosión extraídos con equipo de Ultrasonido de la probeta S1-1.

CAPÍTULO 3

DISCUSIÓN

Se analizan los resultados de la identificación de productos de corrosión por Difracción de Rayos X y por Espectroscopía Mössbauer de Transmisión, comparándolos con los datos obtenidos en otros trabajos. Se recuerda la nomenclatura utilizada, RM para el proceso de extracción manual, US para el proceso de extracción con equipo de Ultrasonido y SJ-1 [] y S1-1 [] a los espectros de los productos de corrosión extraídos de las probetas SJ-1 y S1-1, respectivamente.

3.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Los difractogramas de los productos extraídos por RM muestran una baja relación señal-ruido. Esto puede atribuirse a la poca cantidad de productos de corrosión o a una posible distorsión cristalina. Además los difractogramas muestran un gran hombro para bajos ángulos ($2\theta < 40^\circ$) lo cual indica la dificultad de enfocar el haz sobre los productos de corrosión (por su poca cantidad). Debido a esto fue imposible identificar los compuestos presentes en los productos extraídos por RM, por lo que se puede decir que los diagramas de rayos X no aportan mayor información.

En cuanto a los productos de corrosión extraídos por US, los difractogramas muestran una mejor relación señal-ruido, aunque siguen mostrando un hombro para bajos ángulos.

Para los productos de la probeta SJ-1 fue identificada únicamente la Fe_3C . No se puede descartar la presencia del $\alpha\text{-Fe}$ y carburos Fe-C , puesto que los picos más intensos de estos compuestos coinciden con algunos picos asignados a la Fe_3C , y otros picos se encuentra fuera de escala, es decir sus posiciones se encuentran a $2\theta > 80^\circ$.

Para la probeta S1-1, los compuestos de hierro identificados fueron FeCO_3 , FeOOH , carburo Fe-C y Fe_3C . Cabe mencionar que algunos de los picos de la Fe_3C coinciden con otros picos como se observa en la Tabla 2.2.

La técnica fotográfica de Debye-Scherrer identifica la hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) como único compuesto de óxido de hierro presente en la probeta SJ-1. Este resultado puede cuestionarse debido a las siguientes razones:

- esta técnica presenta poca precisión en la medición de ángulos e intensidades;
- no identifica otros productos que son mencionados en la literatura [1-3]; y
- mediciones posteriores por espectroscopía Mössbauer no muestran el espectro característico (sexteto) de la hematita.

Por estas razones se tomarán en cuenta únicamente los resultados de los difractogramas de los productos de corrosión extraídos por US.

3.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Los compuestos mayoritarios identificados por Espectroscopía Mössbauer de los productos extraídos por RM fueron ($\beta/\gamma\text{-FeOOH}$, carburo Fe-C y $\alpha\text{-Fe}$; además Fe_3C en el caso de SJ-1 [RM #2] (ver Tabla 2.6).

La aparición del $\alpha\text{-Fe}$ en S1-1 [RM #2], S1-1 [RM #3] y SJ-1 [RM #1] indican que parte del material base fue extraído. Las variaciones encontradas en el área relativa del material base son debidas a la mayor resistencia a la abrasión de la espátula de vidrio, que permite extraer una mayor cantidad de materia antes de deteriorarse. Este comportamiento se diferencia del S1-1 [RM #1] en el cual el material analizado fue extraído con una espátula de acrílico que se desgasta fácilmente, con una mínima extracción del material base.

El doblete cuyos parámetros son $CI=0,17$ mm/s y DC entre 0,4 y 0,5 mm/s, puede ser asociado con pequeñas partículas de carburo $Fe-C$ [1]. Cabe destacar que este carburo es del tipo $(Fe,M)_x C_y$, (con M = metal como Mn , Cr) de ahora en adelante este carburo se escribirá como carburo $Fe-C$.

Es relevante notar que el carburo $Fe-C$ no es la Fe_3C reportada comúnmente en la literatura [1-3].

Los dobletes asignados al $FeOOH$ (Fe^{3+}) podrían corresponder a la fase β - $FeOOH$ o a la fase γ - $FeOOH$, ya que sus espectros no son distinguibles a temperatura ambiente (300 K). A baja temperatura (15 K) se diferencian estas fases. El espectro de la β - $FeOOH$ está magnéticamente ordenado (muestra un sexteto), mientras que el de la γ - $FeOOH$ sigue siendo paramagnético (muestra un doblete). Como los S1-1 [RM #1] y SJ-1 [RM #1] que fueron adquiridos a bajas temperaturas (15 K) no muestran el sexteto, se considera que la fase presente es la γ - $FeOOH$.

Las áreas del doblete asignado al $FeCO_3$ en los S1-1 [RM #2] , [RM #3] están determinadas con mucho error, ya que para estos dobletes la relación señal - ruido no es buena. Por lo tanto la existencia del $FeCO_3$ y sus porcentajes no son concluyentes.

La aparición del γ - $FeOOH$ en todos los espectros de los productos extraídos por RM resulta inesperada ya que las condiciones de ensayo fueron en medio carbónico y anaeróbicas (con trazas de O_2 , del orden de las ppb). Esto puede indicar contaminación hacia el final de las 72 horas de ensayo y/o debido a que los productos de corrosión no fueron extraídos en ambiente inerte.

Debido a este resultado, y como se obtuvieron pocos productos de corrosión en la extracción por RM, se decidió buscar otra forma de extracción mejorando la relación señal ruido en los difractogramas.

Entre las formas de extracción que se contemplaron fueron:

- * extracción por raspado en vacío
- * extracción por raspado en gas inerte (N_2)
- * extracción con equipo de ultrasonido.

Se decidió por la última técnica principalmente debido a la disponibilidad del equipo. La ventaja de esta técnica es que permite la extracción de partículas muy adheridas o embebidas en la superficie del metal sin llegar a desprender material base [4].

Las probetas de acero S1-1 que anteriormente fueron raspadas de forma manual ([RM #1], [RM #2] y [RM #3]) se utilizaron con el propósito de observar si habría eventuales diferencias entre las formas de extracción sin la necesidad de elaborar una nueva probeta. Se utilizaron las tres probetas teniendo en cuenta que la cantidad de productos de corrosión que pudiera ser extraída por US, después del RM, sería mucho menor.

Utilizando esta técnica de extracción, el espectro Mössbauer obtenido fue distinto a los anteriores (ver figura 2.10), por la aparición de un pico alrededor de una velocidad de 2 mm/s y que corresponde al segundo pico de $FeCO_3$ (el primer pico se encuentra cerca de 0 mm/s y queda enmascarado por el doblete central).

Esto indica que en la extracción por US hay una mejor recolección de los productos de corrosión que en el caso de RM. Esto puede atribuirse a la eficacia del método de extracción por US para remover partículas o películas adheridas a la superficie del metal, a diferencia del RM en el cual el éxito de la extracción depende de la fuerza aplicada y de la herramienta utilizada.

El sexteto correspondiente al α -Fe no es observado por lo que se puede decir que esta técnica no extrae material base, a diferencia de la extracción por RM.

Dados estos resultados, fueron preparadas nuevas probetas utilizando el método de US para la extracción de los productos de corrosión.

En el S1-1 [US] aparece nítidamente la señal del FeCO_3 , además de los carburos Fe-C y γFeOOH .

En el SJ-1 [US] se muestran las señales de $\alpha\text{-Fe}$, una "distribución de Fe_3C ", además de los carburos Fe-C y γFeOOH . La "distribución de Fe_3C " supone que existe un conjunto de espectros discretos reflejando la presencia de otros átomos sustituyendo al Fe (por ejemplo Cr, Mn) en la Fe_3C y/o una mayor cantidad de C en la red de la Fe_3C estequiométrica. La distribución de los parámetros hiperfinos se encuentra en la figura 3-1(a-b). La forma como está distribuido el campo magnético indicaría que se tienen dos situaciones, representadas por la forma de las dos campanas que se presentan, cerca de 6 Tesla y 18 Tesla, indicando la presencia de una cementita aleada: $(\text{Fe,Mn})_3\text{C}$ (18 T) y otra, con átomos de carbono intersticial: $\text{Fe}_{3-x}\text{C}_{1+x}$ (6 T). De ahora en adelante, la "distribución de la Fe_3C " será escrita como Fe_3C^* . La aparición del $\alpha\text{-Fe}$ puede atribuirse a contaminación por rebabas desprendidas del interior del cilindro.

Debido a que en la Fe_3C^* pudiera estar enmascarando el doblete perteneciente al FeCO_3 , y dado que Videm y Dugstad [2], exponen que en un sistema parecido al ensayado, los productos de corrosión que se forman mayoritariamente son FeCO_3 y Fe_3C , se decidió extraer los productos de corrosión de una probeta utilizando los dos métodos, con el propósito de tratar de observar la señal del FeCO_3 en las probetas SJ-1.

De una misma probeta SJ-1 se obtuvieron los SJ-1 [RM#2] y [RM2+US], en los cuales se identificaron los mismos productos Fe_3C^* , $\alpha\text{-Fe}$ y $\gamma\text{-FeOOH}$. Los ajustes fueron hechos con distribuciones. En la figura 3.2 (a,b) se muestra las distribuciones de campos para SJ-1 [RM #2]. La distribución de campo

magnético indicaría, de manera similar al SJ-1 [US], la presencia de cementita aleada.

Como el segundo pico del espectro del FeCO_3 coincide con el pico 5 del espectro del Fe_3C^* , el SJ-1 [RM2+US] fue ajustado introduciendo un doblete correspondiente al FeCO_3 . De esta manera se mejora el ajuste del espectro al reducir levemente el valor de χ^2 (ver figura 3.3, al final del Capítulo). Sin embargo, en SJ-1 [US] y [RM #2] no se mejora el ajuste con la introducción de este doblete.

Por todo esto, si bien no se puede descartar totalmente la presencia del FeCO_3 en las probetas SJ-1, se desprende que el FeCO_3 no participa sensiblemente en la composición de los productos de corrosión al término de las 72 horas de ensayo.

3.3 COMPARACIÓN DE LAS DOS TÉCNICAS EN LA IDENTIFICACIÓN.

La Difracción de Rayos X proveyó de información sólo en el caso de los productos extraídos por US, complementando la información de Espectroscopía Mössbauer.

Para la probeta SJ-1, el único compuesto identificado por ambas técnicas es la Fe_3C . Los compuestos $\alpha\text{-Fe}$ y carburos Fe-C, identificados por la espectroscopía Mössbauer, tienen algunos de sus picos más intensos coincidentes con algunos picos de la Fe_3C . Como consecuencia de la poca cantidad de productos de corrosión extraídos y al uso de portamuestra de vidrio, el difractograma muestra un hombro para bajos ángulos ($2\theta < 37^\circ$), donde se presentan los picos más intensos del FeOOH .

Para la probeta S1-1, los compuestos identificados por ambas técnicas son FeOOH , FeCO_3 y carburos Fe-C. Notése que aunque la Fe_3C fue

identificada únicamente por Difracción de Rayos X, algunos de sus picos coinciden con los de los otros compuestos identificados.

3.4 ANÁLISIS DE CONCENTRACIONES.

Para hacer un análisis de las concentraciones de los productos de corrosión en las probetas por Espectroscopía Mössbauer, es necesario recordar que las concentraciones relativas de cada compuesto están dadas por:

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{A_1}{A_2} / \frac{f_1}{f_2} \quad <3.1>$$

donde los subíndices indican compuesto 1 y 2;

n_i es la concentración relativa del compuesto;

A_i es el área relativa del subespectro del compuesto; y

f_i es la fracción Mössbauer del compuesto.

Dado que no se conocen las fracciones Mössbauer de todos los compuestos identificados, no es posible obtener información acerca de las concentraciones relativas de cada compuesto, por lo que se hizo un análisis semi-cuantitativo de los productos de corrosión. Se supondrá que las relaciones de las f_i es cercana a 1, es decir, existe una relación directa entre las áreas relativas y las concentraciones presentes en los productos de corrosión.

Como el γ -FeOOH (Fe^{3+}) es un compuesto que no se formó mientras se generaban los productos de corrosión durante la polarización anódica, sino más bien hacia el final del ensayo y/o en la manipulación de estos productos, se renormalizará la Tabla 2.6 sin los oxi-hidróxidos.

La Tabla 3.1 muestra las áreas porcentuales renormalizadas. En esta tabla no se incluye el S1-1 [RM+US] por ser éste un espectro de prueba.

Tabla 3.1. Área renormalizada de cada compuestos identificado por Espectroscopía Mössbauer.

SJ-1				S1-1			
ESPECTROS	Fe-C	α -Fe	Fe_3C^*	ESPECTROS	Fe-C	α -Fe	FeCO_3
RM #1	75,6	24,4	-	RM #1	100	-	-
RM #2	-	62,9	37,1	RM #2	85,4	8,2	6,4
RM2+US	-	27,2	72,8	RM #3	89,5	7,5	3,0
US	5,5	3,6	90,9	US	91,3	-	8,7

De la tabla se desprende una evidente diferencia. Las probetas SJ-1 (sin cromo) presentan los carburos Fe_3C^* y Fe-C, mientras que las probetas S1-1 (con 1% de Cr) presentan solo los carburos Fe-C y además FeCO_3 .

Se dará mayor relevancia a los espectros de los productos extraídos por US dado que de ellos se obtuvieron mejores difractogramas y la identificación de los productos de corrosión reportado en otros trabajos.

El SJ-1[US] muestra una cantidad importante de Fe_3C^* . Además, cuando se aplica US a la probeta que anteriormente fue raspada (SJ-1 [RM #2]) se ve incrementada en casi el doble la presencia de la especie Fe_3C^* (ver tabla 3.1). Esto permite suponer que esta Fe_3C^* sea la especie que está más íntimamente ligada a la interfase metal-película de corrosión, mientras que los carburos Fe-C sean la especies más expuesta y probablemente aquella que al simple contacto, tiznaba de negro.

Como se detalló anteriormente, se buscó reiteradamente la señal del FeCO_3 en los espectros SJ-1. Si bien no se puede descartar definitivamente su presencia, si se puede asegurar que el FeCO_3 no participa sensiblemente en la composición de los productos de corrosión al término de las 72 horas de ensayo.

En el caso de las probetas S1-1 con 1% de cromo, examinando la Tabla 3.1, se desprende que en ninguno de los espectros S1-1 se encuentra la señal de la Fe_3C^* , pero si es claro la presencia del FeCO_3 , que se observa nítidamente en el espectro S1-1 [US] (área porcentual aproximadamente 9%), lo cual confirma las señales obtenidas en los S1-1 [RM #2, RM #3] donde la relación señal ruido eran bajas. Esto indica que ya al cabo de las 72 horas de ensayo se formó el FeCO_3 en esta probeta.

Al aparecer la señal en los productos extraídos por US se infiere que el FeCO_3 es un constituyente bien adherido y vinculado firmemente a la película de corrosión.

3.5 COMPARACIÓN CON DATOS REPORTADOS EN OTROS TRABAJOS.

Se definirá como productos de corrosión aquellos compuestos que conforman la capa o película que aparece sobre el material base luego del ataque. Esta capa puede estar formada por óxidos, carbonatos y/o carburos. Como ya fue mencionado, termodinámicamente no es posible la formación de los carburos a partir de $\alpha\text{-Fe}$ y CO_2 . Los carburos presentes en la película de corrosión, son carburos de la fase perlítica que quedan expuestos por la disolución de la ferrita del material base [6].

En la mayoría de los trabajos se menciona la presencia del FeCO_3 y de la Fe_3C como único carburo presente en las películas de corrosión. En este estudio se encontró además del FeCO_3 , la existencia de dos tipos de carburos, el Fe-C y la Fe_3C^* . Se recuerda que el carburo Fe-C es un carburo del tipo $(\text{Fe},\text{M})_x\text{C}_y$, distinto de la Fe_3C .

Videm y Dugstad [2] reportan que bajo condiciones muy parecidas a las ensayadas en este trabajo (poca concentración de Fe^{2+} , 60°C , solución con NaCl), luego de las 24 horas no detectan ningún tipo de película. De acuerdo

a esta hipótesis, se puede suponer que la Fe_3C^* pudiera ser detectada por DRX luego de las 24 horas de ensayo. Cabe destacar que los estudios de superficie hechos por estos autores fueron documentados en base al examen de películas por Difracción de Rayos X, Espectroscopía de Electrones Auger y Espectroscopía electrónica de Rayos X (XPS).

El mismo Videm y con otros colaboradores [1, 2, 5] proponen que la formación de una capa protectora de carbonato depende de las concentraciones iniciales de Fe^{2+} y de la presencia de un agente neutralizante en solución. En este trabajo se encontró que luego de 72 horas, es claramente detectable la presencia FeCO_3 sobre la probeta S1-1 ensayada en solución que no contiene Fe^{2+} originalmente. Mientras que este compuesto no fue detectado sobre la otra probeta SJ-1 estudiada. Por lo que se desprende que la formación del FeCO_3 no depende únicamente de las condiciones iniciales en las soluciones, dependerá además de los aleantes presentes en el material y/o de su microestructura.

Los transitorios potencioestáticos I-vs-t (un caso se presenta en la figura 3.4 al final del Capítulo) obtenidos durante el ensayo de las probetas SJ-1 y S1-1 muestran que las probetas S1-1 (1% Cr) presentan un mejor comportamiento que las probetas SJ-1 (sin cromo). Esto concuerda con lo mencionado por Dugstad y colaboradores [5], donde proponen al Cr como el elemento aleante que mejora de manera significativa la resistencia a la corrosión de estos aceros.

La mejor resistencia a la corrosión de las probetas S1-1 puede ser adjudicada al FeCO_3 como constituyente de los productos de corrosión en contacto directo con la superficie metálica. Según Crolet y colaboradores [3], la presencia del FeCO_3 junto con la Fe_3C forman una capa protectora. Mencionan además, que la única condición para que la formación del FeCO_3 sea protectora, es que éste debe ser vecino a la interfase metal-película, en caso contrario no llega a ser protector. Se debe destacar que el carburo que

se identificó junto al FeCO_3 en este trabajo, no es la Fe_3C repetidamente mencionada en la literatura, sino el carburo Fe-C.

En otro laboratorio se obtuvieron espectros Mössbauer de Conversión Electrónica (CEMS)¹, que es una técnica superficial (ver Capítulo 1.4.1). Los espectros tomados de las probetas S1-1 y SJ-1 (ver espectros en la figura 3.5 y 3.6) muestran una gran señal debido a la $\gamma\text{-FeOOH}$ para ambas probetas. En las probetas S1-1 se identifica el carburo Fe-C y el $\alpha\text{-Fe}$, no pudiéndose identificar el FeCO_3 , que estaría en capas más interiores. En la probeta SJ-1 se identificó $\alpha\text{-Fe}$ y carburo Fe-C, aunque se puede observar una baja señal de la Fe_3C^* que se encuentra dentro del orden del ruido.

En contraste con lo antes expuesto se desprende que esta modalidad de la Espectroscopía Mössbauer no es la más adecuada para identificar los componentes de la película en la vecindad de la interfase.

De acuerdo a Crolet y colaboradores [3], y en base a los resultados obtenidos, se propone en la figura 3.7 la morfología y composición cualitativa de las películas que se forman sobre los aceros S1-1 y SJ-1.

En la probeta SJ-1, como ya fue mencionado anteriormente, se supone que de los dos carburos, la Fe_3C^* sea la especie mayoritaria cercana a la superficie metálica, no detectándose FeCO_3 .

En la probeta S1-1, se supone que el FeCO_3 junto con el carburo Fe-C este en contacto directo con la superficie del metal, con una capa exterior de carburos Fe-C que fue lo que se extrajo fácilmente por el raspado inicial.

¹ Los espectros fueron obtenidos por el Dr. Desmond Cook del Laboratorio de Mössbauer del Departamento de Física de Old Dominion University, Virginia, Estados Unidos.

Figura 3.7 Morfología y composición cualitativa de los productos de corrosión en las probetas SJ-1 y S1-1.

Probeta SJ-1

Fe-C
Fe_3C^*
Metal Base

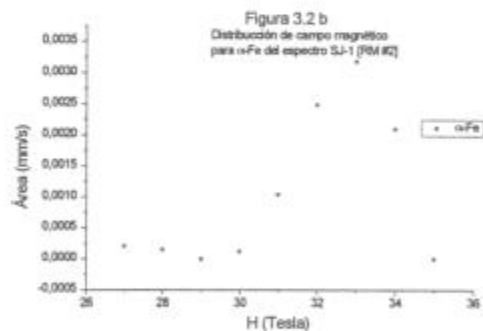
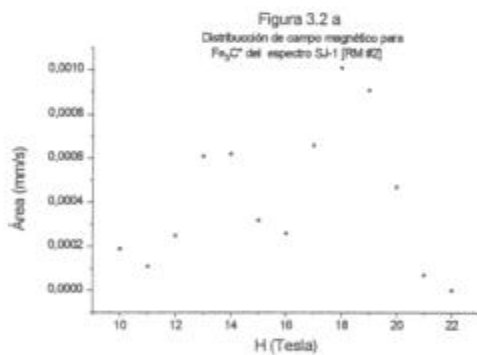
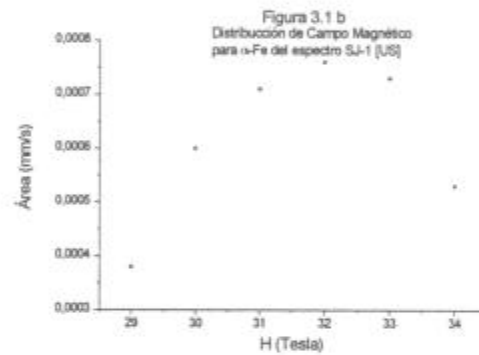
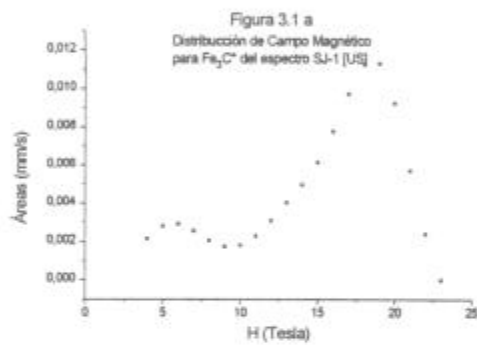
Probeta S1-1

Fe-C
$\text{FeCO}_3 + \text{Fe-C}$
Metal Base

BIBLIOGRAFÍA

1. Videm K, Kvarekvaal J, Pérez T, Fitzsimons G. Surface effects on the electrochemistry of iron and carbon steels electrodes in aqueous CO_2 solutions. Proceedings of the NACE Annual Conference and Corrosion Show, Estados Unidos (1996), paper #1.
2. Videm D, Dugstad A. Film Covered Corrosion. Film Breakdown and Pitting Attack of Carbon Steels in Aqueous CO_2 Environments. Proceedings of the NACE Annual Conference and Corrosion Show, Missouri, Estados Unidos (1988), paper #186.
3. Crolet J, Thevenot N, Nessic S. Role of Conductive Corrosion Products in the Protectiveness of Corrosion in Layers. Corrosion 54, 3 (1998): pág 194-203.
4. American Society for Metals. Metal Handbook Vol. 5: Surface Cleaning, Finishing, and Coating, 9ª Edición, Estados Unidos (1982): pág 3-21.

5. Dugstad A, Lunde L, Videm K. Influence of Alloying Elements upon the CO₂ Corrosion Rate of Low Alloyed Carbon Steels. Proceedings of the NACE Annual Conference and Corrosion Show, Ohio, Estados Unidos (1991): paper #186.
6. Jasinski, R. Corrosion of N80-Type Steels by CO₂/Water Mixtures. Corrosion 43,4 (1987): pág 214-218.



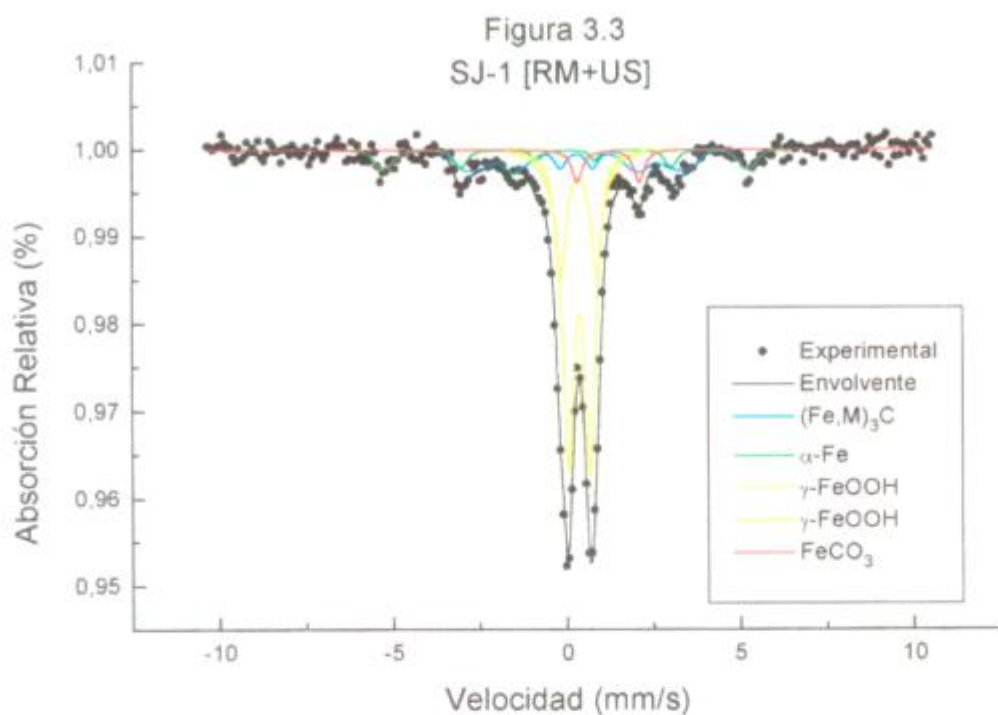


Figura 3.4 Transitorios Potenciostáticos de las Probetas SJ1 y S1-1.

Solución SCHLMS, $T=60^{\circ}\text{C}$, $E_{\text{aplicado}} = E_c + 60 \text{ mV}$
y velocidad de flujo lineal de 3 m/s.

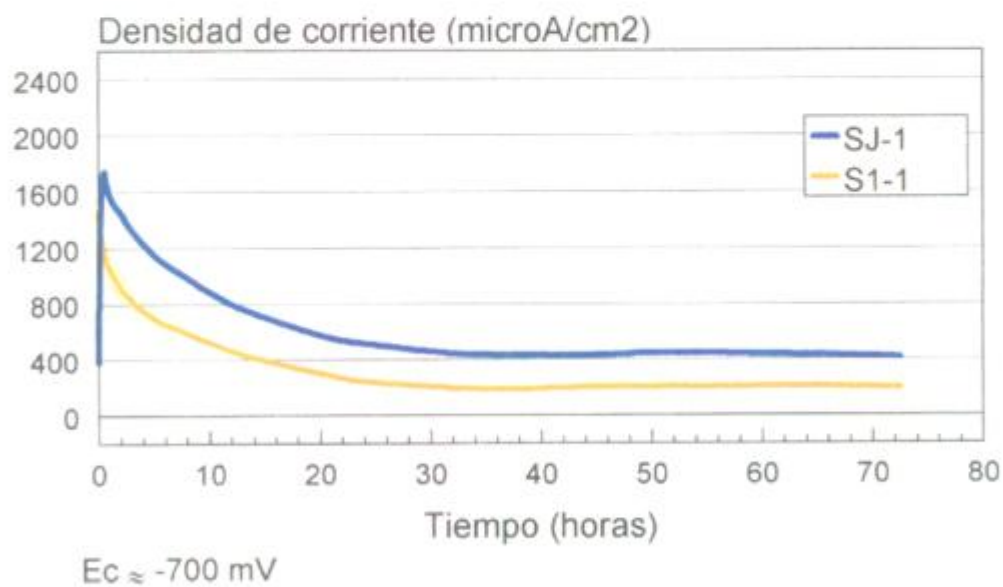


Figura 3.5 a
CEMS
Probeta S1-1

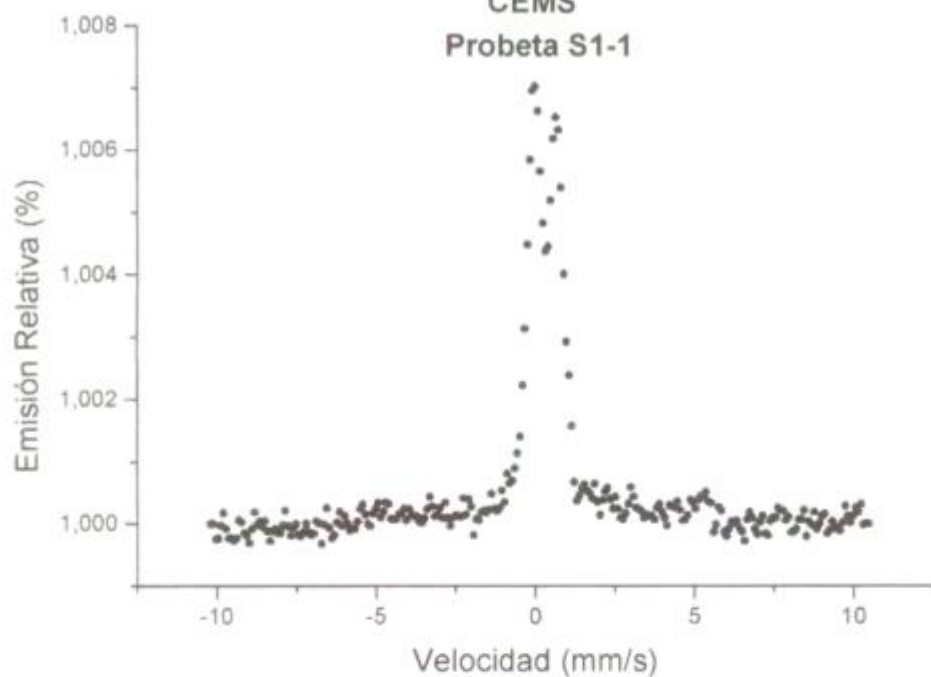


Figura 3.5 b
CEMS
Probeta S1-1

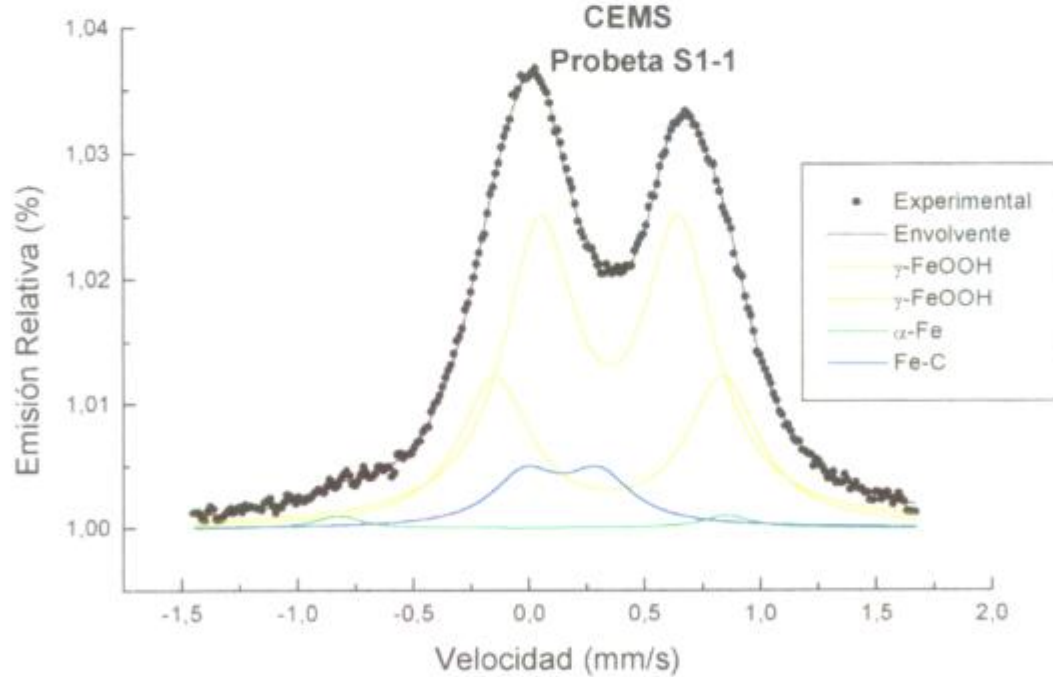


Figura 3.6 a
CEMS
PROBETA SJ-1

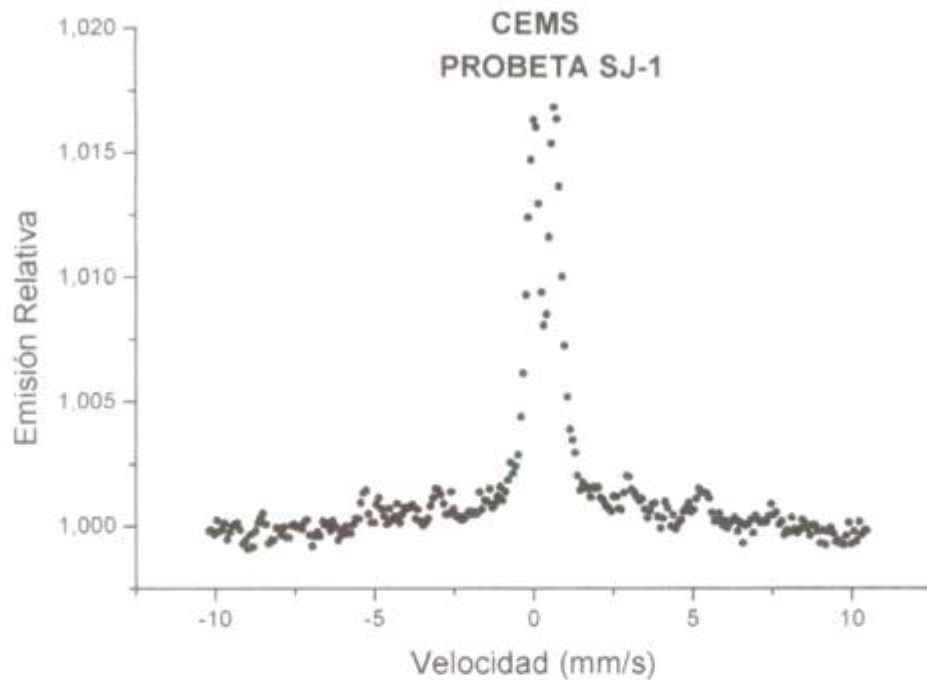
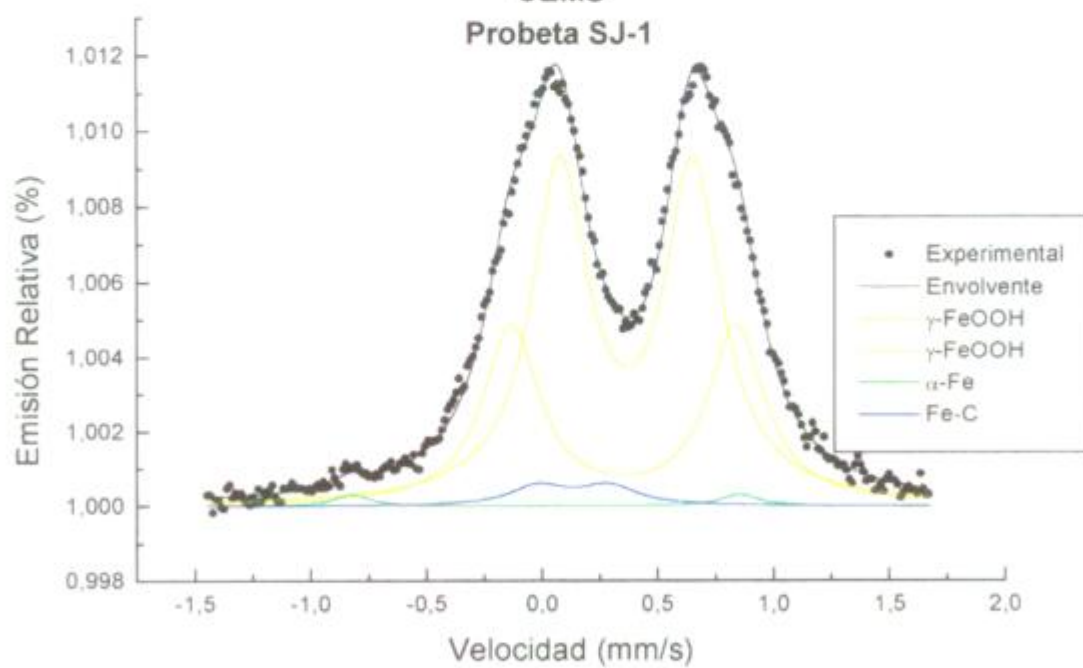


Figura 3.6 b
CEMS
Probeta SJ-1



CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

La novedosa aplicación de Espectroscopía Mössbauer en la modalidad de transmisión para la identificación de los productos de corrosión que se forman en aceros de baja aleación expuestos en medios agresivos conteniendo $\text{CO}_2(\text{g})$ presenta resultados promisorios.

El presente trabajo muestra las posibilidades de esta técnica de análisis en el ámbito de la Metalurgia, y particularmente que la Espectroscopía Mössbauer es aplicable a estudios de corrosión.

Los Resultados obtenidos de la Espectroscopía Mössbauer, complementadas con la técnica de Difracción de Rayos X y las Curvas Potenciostáticas, permiten destacar que :

Se identificaron dos tipos de carburos:

- la cementita Fe_3C^* , con dos situaciones posibles, $(\text{Fe},\text{M})_3\text{C}$, y $\text{Fe}_{3-x}\text{C}_{1+x}$ y
- el carburo $(\text{Fe},\text{M})_x\text{C}_y$, que en este trabajo fue descrito como Fe-C.

En la solución (sin Fe^{2+} inicialmente), se diferencian los productos formados al cabo de 72 horas de ensayo:

- Formación de la Fe_3C^* sobre las probetas SJ-1
- Formación del carburo Fe-C y el FeCO_3 sobre las probetas S1-1.

Cabe recordar que termodinámicamente no es posible la formación directa de carburos a partir de $\alpha\text{-Fe}$ y CO_2 , de modo que son compuestos que quedarían expuestos al disolverse la ferrita del material base.

En la probetas SJ-1 aparece la Fe_3C^* vecina a la interfase metal-película (en contacto directo con la superficie metálica), y se forma además poco carburo Fe-C. Si bien no se puede descartar la formación ulterior del FeCO_3

sobre este material, es posible sostener que luego de las 72 horas no participa sensiblemente en la composición de los productos de corrosión.

En las probetas S1-1 la formación del FeCO_3 es evidente al cabo de 72 horas, y se propone que el FeCO_3 conforma con el carburo Fe-C la película protectora y que sea éste el tipo de carburo que acompaña la presencia del FeCO_3 .

Los perfiles electroquímicos indican que las probetas S1-1 (con 1% de cromo) tienen un mejor comportamiento que las probetas SJ-1. Esto puede deberse a la clara presencia del FeCO_3 en el recubrimiento resultante sobre las probetas S1-1, y esto último vinculado a la presencia del cromo como aleante presente en el acero y/o a su microestructura.

La extracción de productos de corrosión con equipo de Ultrasonido para remover partículas o películas adheridas probó ser mucho más eficaz que el raspado manual.

COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C.A.C.

APÉNDICE I

DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Existen numerosos y valiosos apuntes y libros que explican la teoría de Difracción de Rayos X, para esta parte se utilizaron algunas de ellas, las cuales aparecen en la bibliografía[1-5].

I.1 LEY DE BRAGG

La ley de Bragg predice las condiciones en las cuales es posible la difracción de rayos X mediante un cristal. Al derivarla no toma en cuenta la estructura de la celda unitaria, la cual esta relacionada solamente con las intensidades de estos rayos. Las líneas llenas inclinadas que muestra en la figura I-1 representan las intersecciones del plano de la figura con una serie arbitraria de planos que pasan por los centros difractores elementales. La distancia perpendicular entre los planos adyacentes se ha designado por d . Otras familias de planos pueden ser definidos con diferentes espaciamentos interplanares.

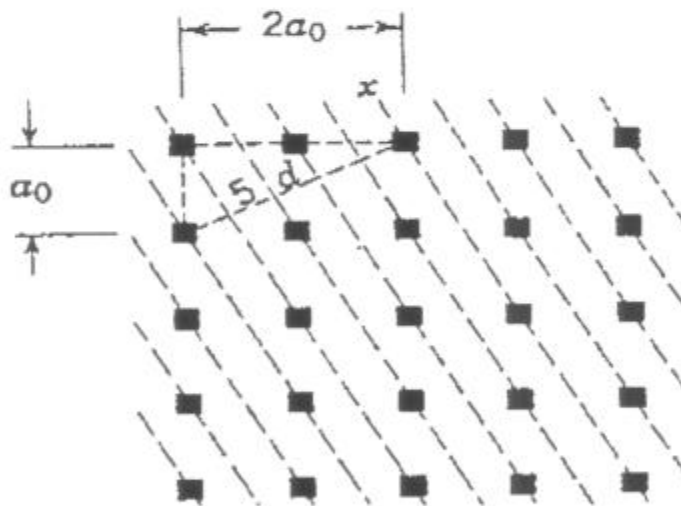


Fig. I.1 Sección a través de una celda unitaria, las líneas interrumpidas inclinadas representan una familia arbitraria de planos, con un espaciamento interplanar d

La figura I-2 muestra una onda plana que está en el plano de la figura, que llega a un miembro de la familia de planos definidos en la figura I-1,

formando los rayos incidentes un ángulo θ con el plano que contiene los centros difractores elementales. Los rayos difractados se combinarán para producir una máxima intensidad si la diferencia de trayectoria entre rayos adyacentes es un número entero de longitudes de onda, o sea,

$$ae - bd = h (\cos \beta - \cos \theta) = l \lambda \quad \text{con } l = 0, 1, 2, \dots$$

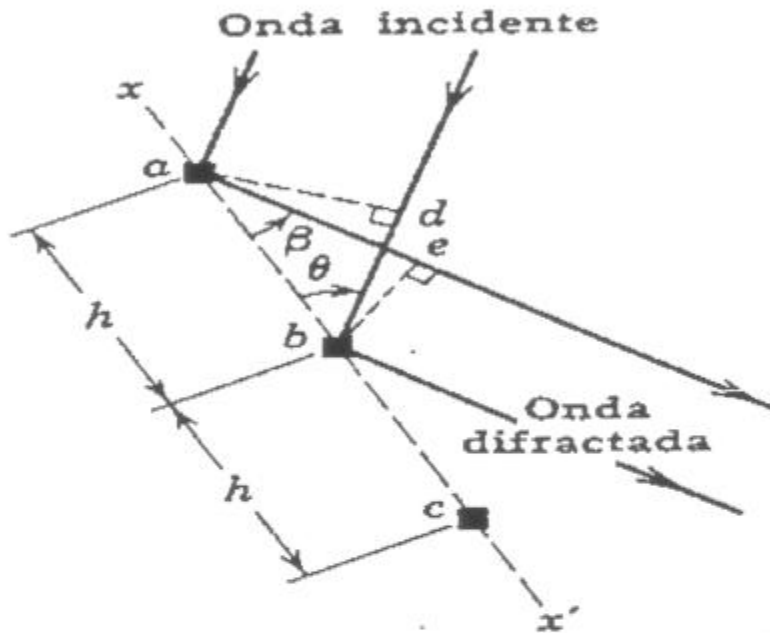


Figura I.2 Una onda incidente llega con un ángulo muy pequeño θ , sobre uno de los planos xx' , que se muestra en la figura I.1

Para $l = 0$ se obtiene $\beta = \theta$, y el plano de los átomos obra como si fuera un espejo para la onda incidente, cualquiera que sea el valor de θ .

La figura I-3 muestra una onda incidente que llega a la familia de planos, de la cual se consideró un solo miembro en la figura I-2. Como en un solo plano ocurre reflexión tipo espejo para cualquier valor de θ , para tener una interferencia constructiva en el haz difractado por toda la familia de planos deben reforzarse unos a otros. Esto quiere decir que la diferencia de trayectoria entre los rayos que provienen de planos adyacentes (abc de la figura I-3) debe ser un número entero de longitudes de onda, o sea,

$$2 d \sin \theta = m \lambda \quad \text{con } m = 1, 2, 3, \dots$$

La relación anterior es la ley de Bragg.

La difracción de rayos X es un instrumento poderoso para estudiar la disposición de los átomos sobre los cristales.

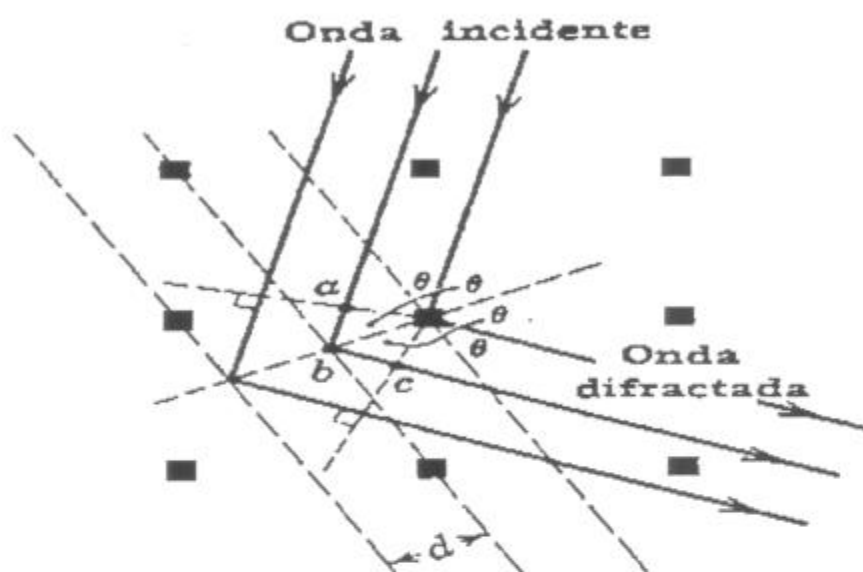


Figura I.3 Una onda incidente llega sobre toda la familia de planos que se muestra en la figura I.1, formando una onda difractada intensa.

I.2 TÉCNICA FOTOGRÁFICA DE DEBYE-SCHERRER

Esta técnica tiene la ventaja de que no necesita de grandes cantidades de muestras para su análisis, sino de pequeñas cantidades de muestras, algunos miligramos.

Esta técnica consiste en una cámara circular en cuyo centro se coloca un capilar de vidrio poco absorbente a los rayos X de pequeño diámetro, 0,5 mm, en cuyo interior va colocada la muestra. La figura I-4 muestra un esquema de la técnica de Debye-Scheerrer.

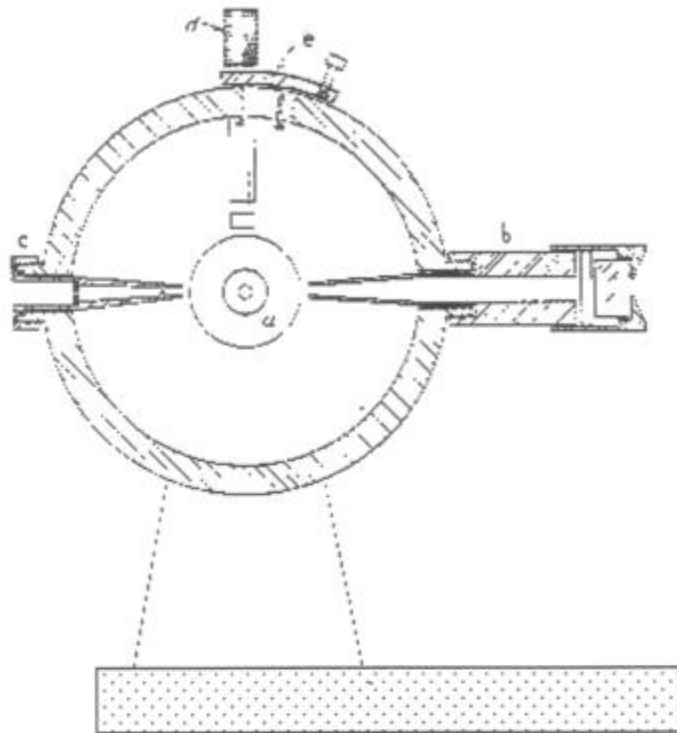


Figura I.4 Cámara de Debye-Scherrer.

Se utiliza la salida puntual, los rayos penetran por un colimador e incide sobre la muestra. Cuando el ángulo de incidencia cumpla con la ley de Bragg tendrá lugar la reflexión del rayo, y en el sitio correspondiente de una película fotográfica se produce un ennegrecimiento en forma de anillos. Conociendo la longitud de onda λ y los ángulos de difracción θ (que se miden a través de los radios de los anillos) se determina los diferentes familias de d_{hkl} . Conociendo los distintos d_{hkl} y sus intensidades (a través de un densitometro) es posible comparar con compuestos reportados en bases de datos y determinar de esta forma los compuestos presentes en la muestra.

Existen numerosos errores sistemáticos involucrados en esta técnica y los inconvenientes principales son los siguientes:

- larga duración (3 horas de experiencia, mas revelado, secado, y medición de los anillos)
- poca precisión en la medición de los radios ($0,1^\circ$ en 2θ) y
- poca precisión en la medición de las intensidades.

I.3 MÉTODO DE POLVO

Desde el punto de vista de la difracción, un óxido es un agregado de cristales "idealmente imperfectos" cuyos ejes cristalinos están orientados al azar, es decir, cada familia de planos $\{h, k, l\}$ tiene todas las orientaciones posibles; el patrón de difracción que se obtiene es equivalente al de combinar los patrones de todas las orientaciones posibles del óxido. Si los tamaños de los cristales de los productos de corrosión son suficientemente pequeños habrá un número grande de planos. A través de los picos de difracción y sus intensidades relativas, se comparan por lo menos con los tres picos más intensos de compuestos reportados en bases de datos, identificando de esta forma los compuestos presentes en la muestra.

BIBLIOGRAFÍA

1. Azaroff LV, Buerger MJ. The powder method on x-ray crystallography. McGraw-Hill, New York, Estados Unidos (1958): cap 2-3.
2. Brown JG, X-rays and their applications. Plenum Press, New York, Estados Unidos (1966): cap 3-4.
3. Frish S, Timoreva A. Curso de Física General. Tomo 3. Editorial Mir, Moscú (1973): cap 11.
4. Hermida, J. Daniel. Cristalografía y Difracción. Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato" UNSAM-CNEA, Argentina (1997): cap 4-6.

APÉNDICE II

ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Se esboza de manera sencilla la teoría del efecto Mössbauer. En la bibliografía citada aparecen libros que contienen mayores detalles [1-5].

II.1 ABSORCIÓN RESONANTE

Imagínese un sistema cuántico, que emite una onda electromagnética desde el estado excitado al estado fundamental y otro núcleo que se encuentra en el estado fundamental, absorbe esta onda y queda en el estado excitado. Se tendrá absorción resonante si :

$$E_0 = E_e - E_g = E'_e - E'_g = h \nu$$

donde E_e es el estado excitado, E_g es el estado fundamental, h es la constante de Planck, el sistema primado indica al sistema absorbente y ν es la frecuencia característica.

A las transiciones entre niveles de energías definidos se les asocia la presencia de un espectro de líneas característicos. En el caso de las transiciones entre niveles de energías nucleares, tanto para los rayos γ emitidos como los absorbidos, el nivel excitado queda determinado por la energía de excitación resonante E_0 y el ancho natural de la línea Γ (ver II.3). Si el estado excitado puede decaer de diversas maneras, el nivel excitado total con ancho Γ será igual a la suma de todos los anchos parciales

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \dots$$

Considerando un sistema con un solo nivel excitado y que la probabilidad de emisión/excitación del nivel sea igual a 1 cuando se suma al sistema exactamente la energía de resonancia E_0 , entonces, para cualquier otra energía la probabilidad de emisión/excitación resonante esta dado por una distribución de probabilidades $P(E)$ que se conoce como la distribución de Breit - Wigner :

$$P(E) = \frac{\Gamma}{2\pi} \frac{1}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2/4}$$

como se muestra en la figura II.1, es una típica función lorentziana centrada en E_0 , y de ancho Γ , a mitad de altura.

La sección eficaz de absorción resonante depende de esta probabilidad:

$$\sigma(E) = \sigma_0 P(E)$$

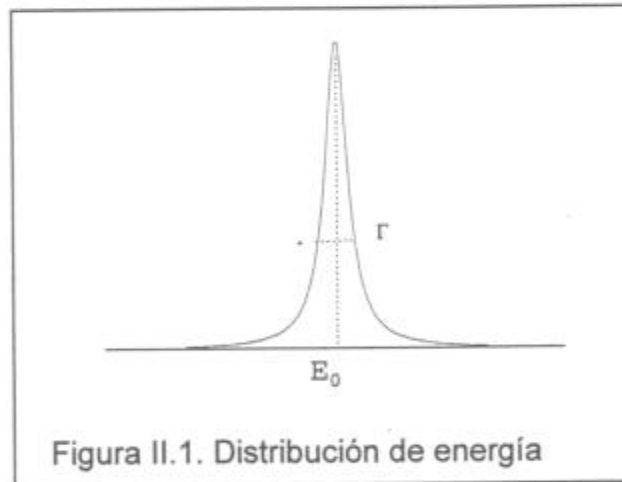
donde σ_0 es la sección eficaz máxima e igual a

$$\sigma_0 = \frac{\lambda^2}{2\pi} \left(\frac{1 + 2I_e}{1 + 2I_g} \right) \frac{1}{1 + \alpha}$$

con I_e e I_g , espines de los estados excitados y fundamental, respectivamente;

λ longitud de onda del rayo γ ;

α coeficiente de conversión interna, que es el cociente entre la cantidad de decaimientos por electrones de conversión y la cantidad de emisión γ .



Como la energía es inversamente proporcional a λ , la probabilidad de absorción resonante aumenta para energías bajas y valores pequeños de α .

La absorción resonante sólo se producirá cuando los espectros de emisión y absorción se superpongan, por ejemplo cuando tanto el emisor como el absorbente se mantengan fijos en el espacio.

II.2 ENERGÍA DE RETROCESO DEL ÁTOMO LIBRE

En general el núcleo no se mantiene fijo en el espacio, sino que se mueve. Supongáse ahora un núcleo libre de masa M , en reposo, en el estado excitado E_0 al desexcitarse emite un fotón con energía E_γ . Por conservación de energía y momentum se tiene:

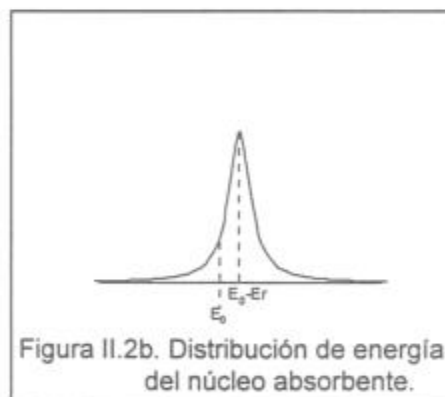
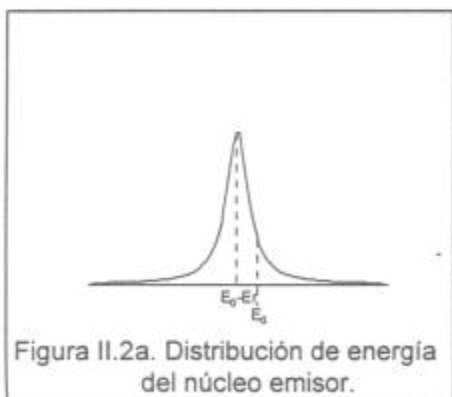
	inicial		final
Energía	E_0	$=$	$E_\gamma + P'^2/2M$
Momentum	0	$=$	$P' - E_\gamma/c$

donde P' es el momentum del núcleo después de la emisión, y E_γ/c es el momentum del rayo γ .

Nótese que el núcleo retrocede con energía $P'^2/2M = (E_\gamma^2/c^2)/2M$, y a esta energía se le llama energía de retroceso E_r :

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}$$

En la figura II.2a, se observa que cuando el núcleo emite un fotón γ , la distribución de energía se corre hacia la izquierda (hay retroceso). Lo análogo ocurre cuando el núcleo absorbe el fotón γ , hay un corrimiento hacia la derecha en la distribución de energía como se observa en la figura II.2b.



Para que haya resonancia la energía de retroceso E_r debe ser menor que el ancho a mitad de altura Γ (es decir, $E_r < \Gamma$). Se nota que la absorción

resonante se destruye al dejar libre el átomo emisor, por eso no existe absorción resonante en los gases o líquidos, ya que $E_r > \Gamma$.

Considere ahora que un núcleo libre está moviéndose dentro de un gas, con velocidad V ; al emitir un fotón se tendrá (tomando el primer término de la aproximación relativista):

	inicial		final	
Energía	$E_0 + P^2/2M$	=	$P'^2/2M + E_\gamma$	<II.1>
Momentum	P	=	$P' - E_\gamma/c$	<II.2>

donde P denota el momentum antes de la emisión.

De <II.2>, trasponiendo los términos y elevando al cuadrado el momentum se tendrá:

$$P^2 + E_\gamma^2/c^2 + 2P \cdot E_\gamma/c = P'^2$$

reemplazando en <II.1>, tenemos,

$$E_0 + P^2/2M = (P^2 + E_\gamma^2/c^2 + 2P \cdot E_\gamma/c)/2M + E_\gamma$$

trasponiendo los términos se llega a:

$$E_\gamma = E_0 + P^2/2M - P^2/2M - E_\gamma^2/2Mc^2 - 2P \cdot E_\gamma/2Mc$$

$$E_\gamma = E_0 - E_\gamma^2/2Mc^2 - P \cdot E_\gamma/Mc$$

$$E_0 - E_\gamma = E_\gamma^2/2Mc^2 + V_\gamma E_\gamma/c$$

donde V_γ es la proyección de la velocidad del átomo después de la emisión en la dirección del rayo γ .

Si a la diferencia entre la transición nuclear E_0 y la energía del rayo γ emitido E_γ se le llama ΔE ($\Delta E = E_0 - E_\gamma$), y al término $E_D = E_\gamma V_\gamma/c$ como la energía de efecto Doppler de primer orden, se tiene que:

$$\Delta E = E_r + E_D$$

Para la emisión se tiene que la energía del rayo γ difiere de la energía de transición del núcleo por una cantidad que depende de la energía de retroceso E_r (independiente de la velocidad del átomo) y de la energía de efecto Doppler E_D de primer orden (que depende de la velocidad).

Lo análogo sucede para la absorción, sólo que difiere en el signo de E_r , se desplaza en el sentido contrario a la emisión.

II.3 ANCHO NATURAL DE LA LÍNEA ESPECTRAL

El tiempo de vida media es uno de los factores que más influye en la distribución de energía del rayo γ . De las relaciones de incertidumbre

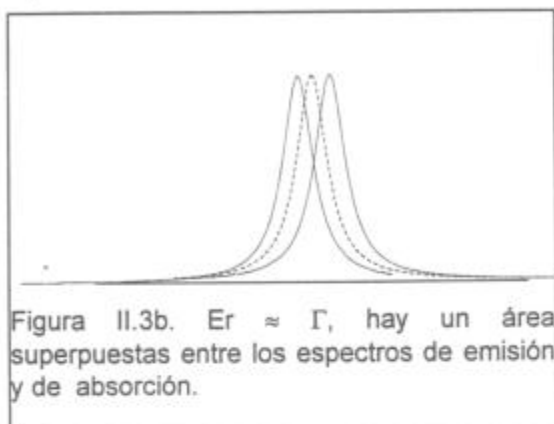
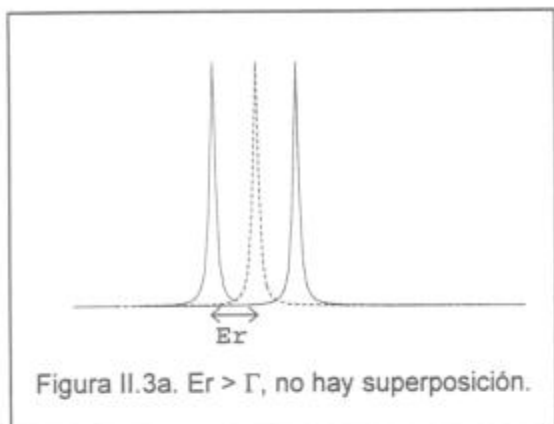
$$\Delta E \Delta t \geq h/2\pi$$

donde los Δ indican la precisión en la medición de los niveles energéticos y del tiempo de permanencia en estos niveles. En este caso, la precisión en la energía ΔE es el ancho Γ y Δt es el tiempo de decaimiento τ , en otras palabras $\Gamma \tau \geq h/2\pi$

Se define $\tau_{1/2}$ como el tiempo necesario para que un isótopo decaiga a la mitad de su población: $\tau_{1/2} = \tau \ln 2$, por lo tanto $\Gamma = h \ln 2 / (2\pi \tau_{1/2})$.

Por ejemplo, el estado fundamental E_g tiene un tiempo de vida infinito y por lo tanto no tiene incertidumbre en la energía, sin embargo el estado excitado E_e tiene una vida media τ pequeño, por lo que tendrá un ensanchamiento en la distribución de rayos γ .

La absorción resonante sólo se producirá cuando los espectros de emisión y absorción se superpongan, proporcionalmente al área superpuesta. Por lo tanto el corrimiento sufrido por las líneas de emisión y absorción debido a las pérdidas de energía de retroceso debe ser menor que el ancho de las líneas como se muestra en la figura II.3a y II.3b.



Como ejemplo de estos sistemas se tiene:

- Para el caso del ^{60}Ni ($E_\gamma = 1,33 \text{ MeV}$; $\tau_{1/2} \approx 7 \times 10^{-15} \text{ s}$) se tiene :

$$E_r \approx 2 \times 10^1 \text{ eV}$$

$$\Gamma = 6 \times 10^{-2} \text{ eV}$$

se nota que $E_r > \Gamma$ que es el caso general que se tiene con la mayoría de los isótopos de la tabla periódica (figura II.3a).

- Para el caso del ^{57}Fe ($E_\gamma = 14,4 \text{ KeV}$, $\tau_{1/2} = 9,77 \times 10^{-15} \text{ s}$) se tiene que :

$$E_r = 1,95 \times 10^{-3} \text{ eV}$$

$$\Gamma = 4,67 \times 10^{-9} \text{ eV}$$

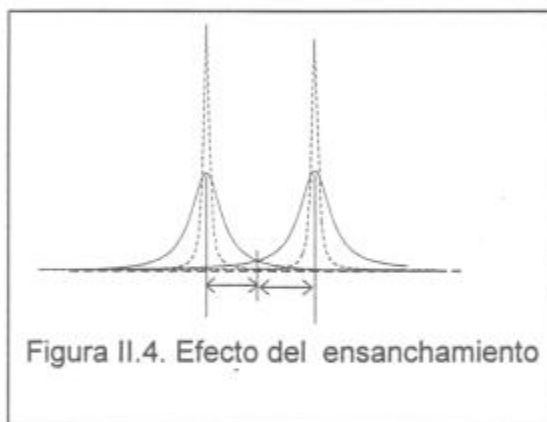
como se observa en este isótopo $E_r \gg \Gamma$, y tampoco hay absorción resonante.

Para estos sistemas se supuso que tanto el núcleo emisor como el absorbente estaba en reposo. Se considerará el movimiento térmico de los núcleos que introduce un ensanchamiento de las líneas de absorción y emisión por Efecto Doppler.

Para un gas ideal la energía cinética por grado de libertad de un átomo libre es: $E_k = \frac{1}{2} M \langle V^2 \rangle = \frac{1}{2} K_B T$, donde K_B es la constante de Boltzmann. La energía de ensanchamiento para el caso del movimiento térmico al azar de los átomos libres está dado por $E_D = E_\gamma V_\gamma / c = (2ME_r)^{1/2} V_\gamma = (2ME_r)^{1/2} (K_B T / M)^{1/2} = (2 E_r K_B T)^{1/2}$

Por ejemplo a temperatura ambiente, para el ^{57}Fe , $E_D = 1,0 \times 10^{-2} \text{ eV}$ ($E_D \gg E_r \gg \Gamma$) y hay absorción resonante (figura II.4).

Luego para lograr la resonancia nuclear se puede ensanchar E_D , variando la temperatura o variando E_r para compensar la energía perdida por retroceso, en cualquier caso, aún cuando se consigue que las líneas de emisión y absorción se superpongan, esta se logra en las regiones de intensidad baja (como se muestra en la figura II.4), de modo que solo una pequeña fracción entra en resonancia nuclear. En la figura II.4, la distribución a trazos es el de un isótopo con corrimiento por retroceso y la distribución en lleno es debido al efecto de la temperatura (E_D), se observa que la distribución se ensancha, pero también disminuye la intensidad, haciendo mínima la superposición de las líneas de emisión y de absorción.



El efecto Mössbauer consiste en la emisión y absorción de un rayo γ sin pérdida de energía debido al retroceso del núcleo y sin ensanchamiento térmico en un sólido.

Si se considera que el núcleo Mössbauer se encuentra en una red cristalina cuya energía de enlace sea mayor que la energía de retroceso, el núcleo Mössbauer ya no retrocede libremente y se tiene el efecto Mössbauer.

Mössbauer observó la absorción resonante al bajar la temperatura, contrario a lo que describía la teoría clásica, esto se debe a que el núcleo está incorporado a una red cristalina, como será visto a continuación.

II.4 ENERGÍA Y MOMENTUM TRANSFERIDA A LA RED CRISTALINA

Los átomos dentro de una red cristalina no están libres sino que están unidos por enlaces químicos y reticulares. Para que un átomo salga de la red cristalina, éste debe poseer una energía superior a la energía de enlace E_{ENL} , y la energía reticular E_{VIB} .

Como E_{ENL} (~ 10 eV) es mucho mayor que E_{VIB} ($\sim 10^{-1}$ eV), cuando un rayo γ incide sobre un átomo ligado a una red cristalina puede darse tres situaciones:

- Si $E_r \gg E_{\text{ENL}}$, el rayo γ es capaz de arrancar el átomo de su sitio reticular, con la cual se considera el átomo como libre.
- Si $E_{\text{ENL}} > E_r > E_{\text{VIB}}$, el átomo permanece en su sitio y disipa la energía de retroceso calentando la red cristalina. (E_{VIB} es la energía vibracional de la red).
- Si $E_{\text{VIB}} > E_r$, se origina el efecto Mössbauer.

El primer caso corresponde a lo explicado en la sección II.2.

En el segundo caso el momentum y la energía del rayo γ es transferido a la red cristalina. Considere a los átomos de la red como osciladores cuyas energías están cuantizadas y a los núcleos emisores Mössbauer ligados a la red cristalina por medio de las fuerzas de enlaces reticular. Al emitir un rayo γ , el núcleo entra en movimiento, como no puede abandonar definitivamente su posición en la red cristalina, retrocede y retorna a su posición de equilibrio, transfiriendo su momentum al resto de los átomos que integran la red cristalina. El momentum es transferido a la red cristalina mediante una onda elástica, el fonón, incrementando la energía vibracional de la red cristalina.

En el último caso existe una probabilidad no nula de que la transferencia de la energía vibracional sea con cero fonones, lo que corresponde a la emisión sin excitación de fonones, y el rayo γ se lleva toda la energía de

transición, por lo que no hay corrimiento en la línea de emisión. Si sucede lo mismo con la línea de absorción, ambas líneas se superponen obteniendo la absorción resonante. Es decir, el efecto Mössbauer consiste en la emisión y absorción del rayo γ sin ningún intercambio de energía con la red, sin excitación de fonones. Por consiguiente el estado vibratorio de la estructura cristalina permanece inalterado.

Si una fracción f de rayos γ se emite sin excitación de fonones, entonces existe una fracción $(1 - f)$ que transfiere un fonón (suponiendo que a lo sumo puede transferirse un fonón), es decir:

$$E_r = (1 - f) h \omega / 2\pi, \quad \text{ó} \quad f = 1 - (2\pi E_r / h \omega)$$

Una expresión general para la fracción f puede ser escrita si se traslada esta situación al estudio de dispersión de rayos X (teniendo en cuenta que la expresión equivalente para la fracción f , sin excitación de fonones, corresponde a la fracción de dispersión elástica) como :

$$f = \exp\left(-\frac{4\pi^2 \langle x^2 \rangle}{\lambda^2}\right)$$

donde $\langle x^2 \rangle$ es la amplitud de vibración cuadrática media del núcleo resonante λ es la longitud de onda del rayo γ .

Una expresión para el desplazamiento cuadrático medio $\langle x^2 \rangle$, en función de la temperatura, se puede encontrar en los diversos modelos de sólidos armónicos, el modelo de Debye es el más utilizado y constituye una buena aproximación del comportamiento de estos.

El modelo de Debye supone un sólido que está caracterizado por $3N$ modos vibracionales con la misma frecuencia ω , donde N es el número de átomos en el sólido. En otras palabras la densidad de estados de fonones es:

$$\rho_\omega = \frac{9N}{\omega_{MAX}^3} \omega^2$$

donde $0 \leq \omega \leq \omega_{MAX}$ y ω_{MAX} es la frecuencia máxima de vibración.

El modelo de Debye establece que el valor cuadrático medio se escribe como:

$$\langle x^2 \rangle = \frac{3}{4} \frac{(h/2\pi)^2}{MK_B\theta_D} \left\{ 1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{u du}{\exp u - 1} \right\}$$

donde θ_D es la temperatura de Debye, definida como $\theta_D = h\omega_{MAX}/2\pi K_B$. La temperatura de Debye se puede considerar como una medida de intensidad de la fuerza de enlace entre los emisores Mössbauer y su red. Por tanto la fracción Mössbauer f se escribe como:

$$f = \exp - \frac{3}{4} \frac{h^2}{\lambda^2 MK_B\theta_D} \left\{ 1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{u du}{\exp u - 1} \right\}$$

Recordando que $h^2/\lambda^2 = E_r(2M)$, esto puede ser escrito como:

$$f = \exp - \frac{3}{2} \frac{E_r}{K_B\theta_D} \left\{ 1 + 4 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D/T} \frac{u du}{\exp u - 1} \right\}$$

Para bajas temperaturas, la expresión anterior puede escribirse como:

$$f_{T \rightarrow 0} = \exp - \frac{3}{2} \frac{E_r}{K_B\theta_D} \left(1 + \frac{2\pi^2}{3} \frac{T^2}{\theta_D^2} \right)$$

si $T = 0K$, $f = \exp - \frac{3}{2} \frac{E_r}{K_B\theta_D}$, y note que la fracción Mössbauer no llega a 1, es decir que nunca se tendrá un 100% de emisión sin excitación de fonones. Para bajas temperaturas la fracción Mössbauer depende de la relación entre la energía de retroceso y la temperatura de Debye.

Para altas temperaturas, la fracción f puede ser escrita como:

$$f_{T \rightarrow \infty} \approx \exp - \left(\frac{6E_r}{K_B\theta_D^2} T \right)$$

De estas expresiones, se puede concluir que:

- f aumenta al decrecer E_r o dicho de otra manera, al decrecer la energía de transición E_γ , o al aumentar la masa de los núcleos resonantes;
- f aumenta exponencialmente al disminuir la temperatura. Para $T = 0K$, f es independiente de esta y menor que uno;

c) f aumenta para temperaturas de Debye altos. Como se dijo anteriormente, la temperatura de Debye es una medida de la intensidad de la fuerza de enlace entre los emisores Mössbauer y la red. Esto permite situar átomos emisores Mössbauer como impurezas en un sólido en donde las fuerzas interatómicas sean lo suficientemente apreciables para tener el efecto Mössbauer.

II.5 INTERACCIONES HIPERFINAS

Los núcleos no se encuentran solos, sino que están inmersos en una nube de electrones y por lo tanto se encuentran bajo la acción de los campos eléctricos y magnéticos originados por los movimientos de estos. El núcleo Mössbauer además de estar cargado positivamente tiene un momento nuclear que interactúa con los campos magnéticos y eléctricos del entorno produciéndose alteraciones de los niveles nucleares, llamadas interacciones hiperfinas.

En esta sección se tratará las interacciones del momento nuclear del núcleo Mössbauer con los campos magnéticos y eléctricos del entorno.

En la espectroscopia Mössbauer se tendrá en cuenta las siguientes interacciones hiperfinas:

- e_0 , interacción monopolar eléctrica
- e_2 , interacción cuadrupolar eléctrica
- m_1 , interacción dipolar magnética

Como las interacciones de orden superior no pueden ser resueltas por Espectroscopia Mössbauer, estas 3 interacciones serán las únicas que serán tratadas.

La interacción de un núcleo con las cargas que lo rodean pueden ser escritas como :

$$E = \int \rho_N(r) V(r) dr^3$$

donde $\rho_N(r)$ es la densidad de carga nuclear en r ; y

$V(r)$ es el potencial eléctrico producido por las cargas que rodean al núcleo a una distancia r .

Para expresar la energía en términos de los momentos eléctricos de la distribución de carga, el potencial $V(r)$ se desarrolla como una serie de potencia alrededor del origen, situado en el centro de la distribución:

$$V(r) = V(0) + \frac{\partial V(0)}{\partial x_i} x_i + \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} x_i x_j + \dots$$

luego

$$E = V(0) \int \rho_N(r) dr^3 + \frac{\partial V(0)}{\partial x_i} \int \rho_N(r) x_i dr^3 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int \rho_N(r) x_i x_j dr^3 + \dots$$

el $\frac{1}{2}$ del tercer sumando se debe a que se repiten los índices i, j .

Se expondrán en detalle cada uno de los términos que componen a E . Al primer, segundo y tercer sumando serán llamados e_0 , e_1 y e_2 respectivamente.

Como $\int \rho_N(r) dr^3 = Ze$ es la carga nuclear, el término e_0 es el resultado de las interacciones de los iones y electrones de la sustancia con el núcleo puntual, como esto es independiente del estado energético nuclear, se dejará de lado por el momento.

Como $\rho_N(r)x_i$ es una función par, el término $e_1 = \frac{\partial V(0)}{\partial x_i} \int \rho_N(r) x_i dr^3$ se anulará ya que el núcleo tiene un momento dipolar eléctrico nulo.

Se enfatiza un poco más el último término, $e_2 = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int \rho_N(r) x_i x_j dr^3$,

si se suma y resta $\frac{1}{2} \sum_i \nabla^2 V(0) \int \rho_N(r) \frac{r^2}{3} dr^3$, se tendrá que :

$$e_2 = \frac{1}{6} \sum_i \nabla^2 V(0) \int \rho_N(r) r^2 dr^3 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int \rho_N(r) (x_i x_j - \frac{r^2}{3}) dr^3$$

Usando la ecuación de Poisson, $\nabla^2 V(0) = 4\pi\rho_{el}(0)$, donde $\rho_{el}(0)$ es la densidad de carga electrónica en el origen, se puede descomponer e^2 en dos términos, un componente isotrópico E_I y una componente cuadrupolar E_Q

$$E_I = \frac{4}{6} \pi \rho_{el}(0) \int \rho_N r^2 dr^3$$

$$E_Q = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \right) \int \rho_N(r) \left(x_i x_j - \frac{r^2}{3} \right) dr^3$$

Las interacciones magnéticas ($m1$) serán descritas posteriormente.

Debido a estas interacciones los niveles nucleares del núcleo Mössbauer son modificados

II.5.1 Corrimiento Isomerico (Isomer Shift)

En esta sección se trabajará con el término isotrópico E_I . Si se define $\langle r_N^2 \rangle = \frac{1}{Ze} \int \rho_N r^2 dr^3$, como el radio cuadrático medio de la distribución de carga nuclear, el término isotrópico queda como:

$$E_I = \frac{2}{3} \pi Ze \rho_{el}(0) \langle r_N^2 \rangle \quad <II.3>$$

Para un núcleo esférico con distribución de carga uniforme $\langle r_n^2 \rangle = \frac{3}{5} R^2$.

Reemplazando en <II.3>, se obtiene $E_I = \frac{2}{3} \pi Ze \rho_{el}(0) \left[\frac{3}{5} R^2 \right]$.

Como $\rho_{el}(0) = e |\psi(0)|^2$, donde $\psi(0)$ es la función de onda total en el origen de coordenadas, el término isotrópico será:

$$E_I = \frac{2}{5} \pi Ze^2 R^2 |\Psi(0)|^2$$

donde $\psi(0)^2$ es la densidad de electrones s en el núcleo. Estos electrones s son los únicos con probabilidad no nula en el núcleo, usando la aproximación no relativista.

La energía del rayo γ que se produce al desexcitarse el núcleo emisor esta modificado por una energía de:

$$\delta E_F = \delta_F^e - \delta_F^0 = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi_F(0)|^2 (R_e^2 - R_0^2)$$

de donde R_e es el radio del estado excitado y R_0 es el radio del estado fundamental, suponiendo que no varía el ambiente químico que rodea el núcleo. En el núcleo absorbente se produce una variación similar:

$$\delta E_A = \delta_A^e - \delta_A^0 = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\Psi_A(0)|^2 (R_e^2 - R_0^2)$$

Resulta que las diferencias de estas energías será:

$$\delta E = \delta E_A - \delta E_F = \frac{2}{5} \pi Z e^2 (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_F(0)|^2) (R_e^2 - R_0^2)$$

a esta diferencia se conoce como corrimiento isomérico :

$$\Delta CI = \frac{2}{5} \pi Z e^2 (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_F(0)|^2) (R_e^2 - R_0^2)$$

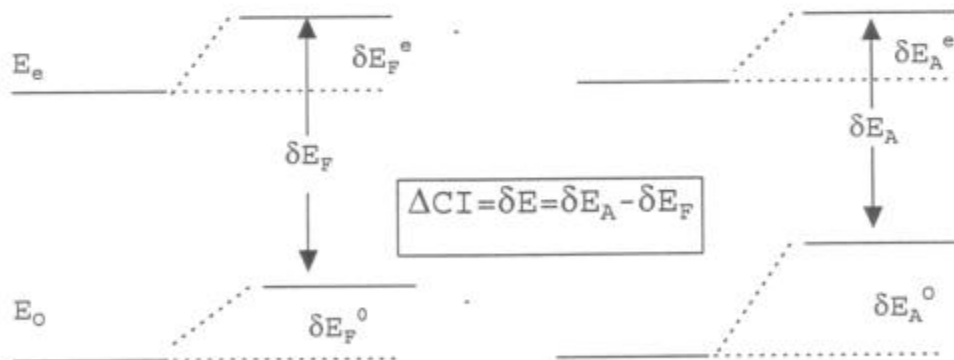
como $R_e^2 - R_0^2 = (R_e - R_0)(R_e + R_0) \approx \Delta R (2R)$

$$\Delta CI = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R \Delta R (|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_F(0)|^2)$$

Si escribimos ΔIS en términos de velocidad, en vez de energía,

$$\delta_{CI} (mm/s) = (\Delta CI) \left(\frac{c}{E_\gamma} \right)$$

Visualizando el corrimiento isomérico,

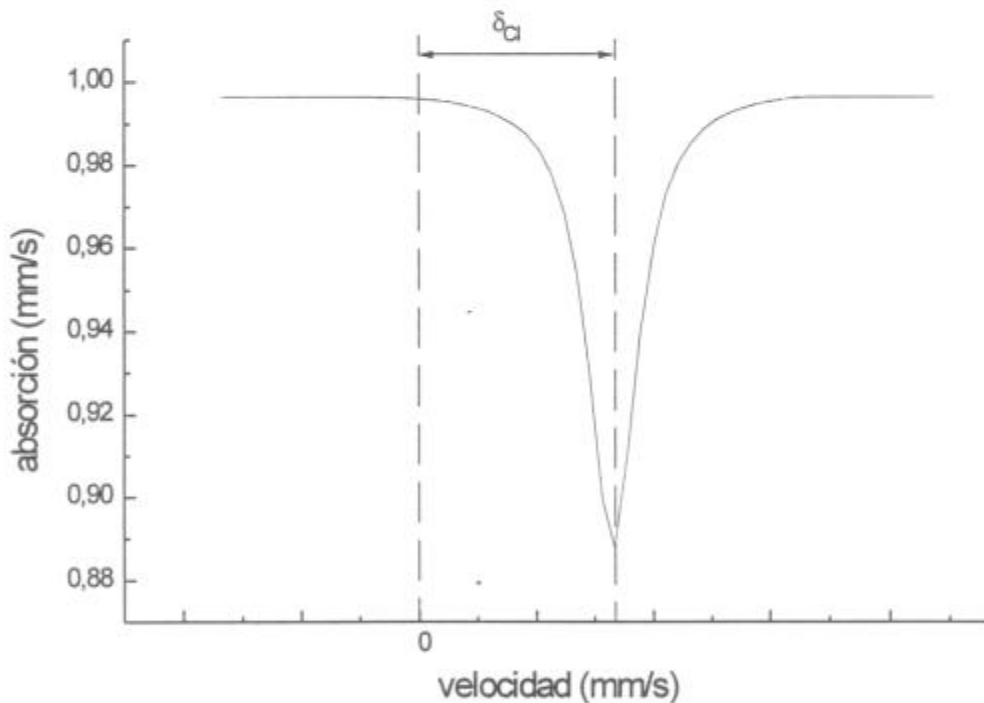


Para que la energía del rayo γ emisor coincida con el salto en energía del nivel hiperfino del absorbente, se varía la energía del rayo γ emisor hasta lograr la absorción resonante en el núcleo absorbente, utilizando el efecto

Doppler. El efecto Doppler de primer orden se escribe como $E_D = \frac{v}{c} E_\gamma$ donde E_γ es la energía del rayo γ , v es la velocidad relativa del emisor, c es la velocidad de la luz; dependiendo de las velocidades v , es posible aumentar o disminuir la energía del rayo γ Mössbauer. Una velocidad relativa de 10 mm/s entre emisor y absorbente varía la energía del rayo γ en $4,8 \times 10^{-7}$ eV.

Por lo tanto para obtener un espectro Mössbauer se registran los rayos γ en función de la velocidad relativa entre fuente y emisor. Cada vez que la energía del rayo γ emisor por efecto Doppler coincide con el corrimiento en energía del nivel hiperfino se produce una absorción resonante y el detector no registra este cuanto y se produce un mínimo a esa velocidad.

En la gráfica que se presenta a continuación se observa un espectro Mössbauer para la situación del gráfico anterior.



Más adelante se explica como determinar este parámetro hiperfino.

El corrimiento isomérico da información de las densidades electrónicas. De las densidades electrónicas se obtiene información sobre el estado de oxidación de los iones absorbentes y también el carácter de las uniones, así como la naturaleza de la transferencia electrónica y el número de coordinación. En los productos de corrosión es importante conocer estas características porque da una idea de como se forman los óxidos sobre la superficie del acero.

II.5.2 Interacción Cuadrupolar Eléctrica

En esta sección se enfatizará en la expresión

$$E_Q = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left(\frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \right) \int \rho_N(r) \left(x_i x_j - \frac{r^2}{3} \right) dr^3$$

la integral puede ser escrita como :

$$\int \rho_N(r) \left(x_i x_j - \frac{r^2}{3} \right) dr^3 = \frac{1}{3} \frac{eQ}{I(2I-1)} \left[\frac{3}{2} (\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i) - \vec{I}^2 \delta_{ij} + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right]$$

donde eQ es el momento cuadrupolar e I el espín nuclear, los autovalores de E_Q serán:

$$E_Q = \frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \left[\frac{3}{2} (\hat{I}_i \hat{I}_j + \hat{I}_j \hat{I}_i) - \vec{I}^2 \delta_{ij} + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \right]$$

En el sistema de ejes principales se tiene que $\frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} = 0$ para $x_i \neq x_j$.

Luego E_Q , puede ser escrito como:

$$E_Q = \frac{1}{6} \frac{eQ}{I(2I-1)} \sum_i \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i^2} (3 \hat{I}_i^2 - \vec{I}^2)$$

los componentes del gradiente del campo eléctrico se definen como:

$$q_{ij} = -\frac{1}{e} \left(\frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \right) = -\frac{1}{e} \int \rho_{el}(r) \frac{3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}}{r^5} dr^3$$

donde $\rho_{el}(r)$ es la distribución de carga electrónica en r. Por convención se elige el sistema de forma que $|q_{zz}| > |q_{yy}| > |q_{xx}|$.

Utilizando la ecuación de Laplace el número de componentes independiente se reduce a cinco: los tres ángulos polares, q_{zz} y el parámetro de asimetría η , donde $\eta = (q_{yy} - q_{xx})/q_{zz}$.

El gradiente de campo eléctrico mide la asimetría de la distribución de carga estática que rodea al núcleo. Su valor es nulo cuando el núcleo tiene simetría puntual cúbica o cuando la distribución electrónica es esférica.

Recordando que los autovalores de $\vec{I}^2$ son $I(I+1)$ y de $\hat{I}_z^2$ son m_I^2 por lo tanto E_Q se escribe como:

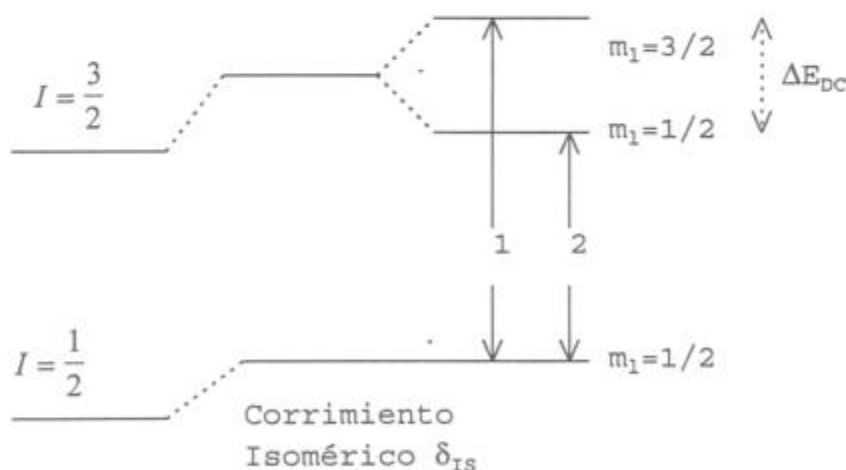
$$E_Q = \frac{e^2 Q q_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left[1 + \frac{\eta^2}{3}\right]^{1/2}$$

El valor del momento cuadrupolar Q es detectable sólo en aquellos núcleos con $I \geq 1$, para $I < 1$ el momento cuadrupolar es nulo.

En el caso de simetría cilíndrica, $q_{xx}=q_{yy}$ (es decir $\eta=0$), E_Q queda como:

$$E_Q = \frac{1}{4} \frac{e^2 Q q_{zz}}{I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)]$$

En la figura de abajo se muestra un esquema de como se desdoblan los niveles de energía debido a la interacción cuadrupolar.



Con respecto a $I = \frac{1}{2}$, $m_I = \frac{1}{2}$, las energías de los niveles $I = \frac{3}{2}$ serán :

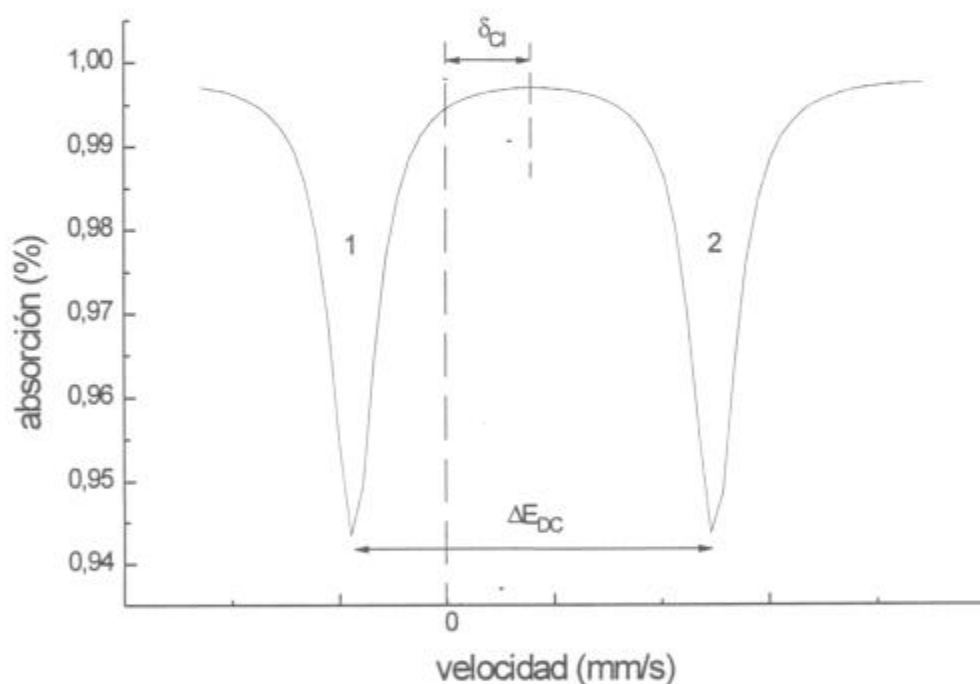
$$I = \frac{3}{2} ; m_I = \frac{3}{2} : E_{3/2} = \delta_{IS} + \frac{1}{4} e^2 Q q_{zz}$$

$$I = \frac{3}{2} ; m_I = \frac{1}{2} : E_{1/2} = \delta_{IS} - \frac{1}{4} e^2 Q q_{zz}$$

$$\Delta E_{DC} = \frac{1}{2} e^2 Q q_{zz}$$

Análogo al corrimiento isomérico, el espectro no registrará el cuanto γ emisor cuando la energía del rayo γ modificado por el efecto Doppler coincida con cada uno de los saltos 1 y 2. La diferencia de ambas líneas Mössbauer es ΔE_{DC} en velocidad. Más abajo se muestra el espectro para la situación anterior. En la sección II.6 se explica la forma de determinar este parámetro hiperfino.

El desdoblamiento cuadrupolar esta relacionado con la simetría del sitio, tiene un valor nulo cuando el núcleo tiene simetría puntual cúbica, es decir cuando la distribución electrónica es esférica. Con el valor del desdoblamiento cuadrupolar podemos obtener información de la estructura de los óxidos.



II.5.3 Interacción Dipolar Magnética. (Desdoblamiento Magnético)

Esta interacción es el efecto Zeeman nuclear es decir la interacción del momento dipolar magnético del núcleo μ , y el campo magnético H_{hf} . El hamiltoniano es

$$E_{\eta} = -\mu \cdot H_{hf}$$

donde μ es el momento magnético resultante dado por

$$\mu = g_I \mu_N I,$$

donde I es el espín nuclear,

μ_N es el momento magnético nuclear y

g_I es el factor giromagnético del núcleo de espín I .

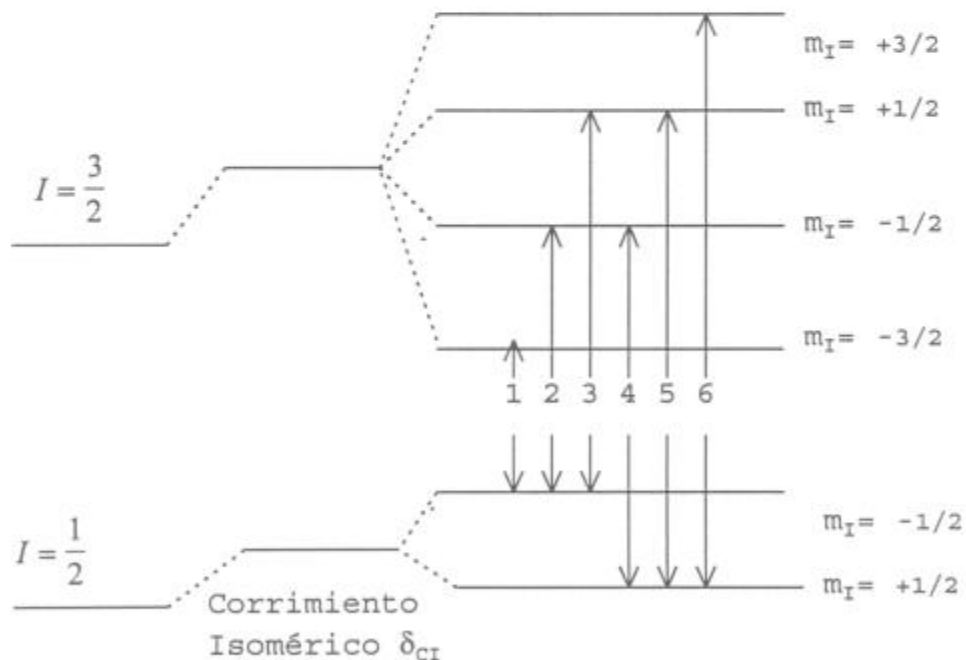
Los autovalores estarán dados por :

$$E = -g_I \mu_N I \cdot H_{hf} m_I / I = -g_I \mu_N H_{hf} m_I$$

recordando que $m_I = -I ; -I+1 ; -I+2 ; \dots ; I-2 ; I-1 ; I$, el campo magnético divide cada nivel de energía en $2I+1$ subniveles de energías igualmente espaciados y no degenerados.

Según la regla de selección de Pauli, las transiciones permitidas son aquellas en que $\Delta m = -1, 0, +1$

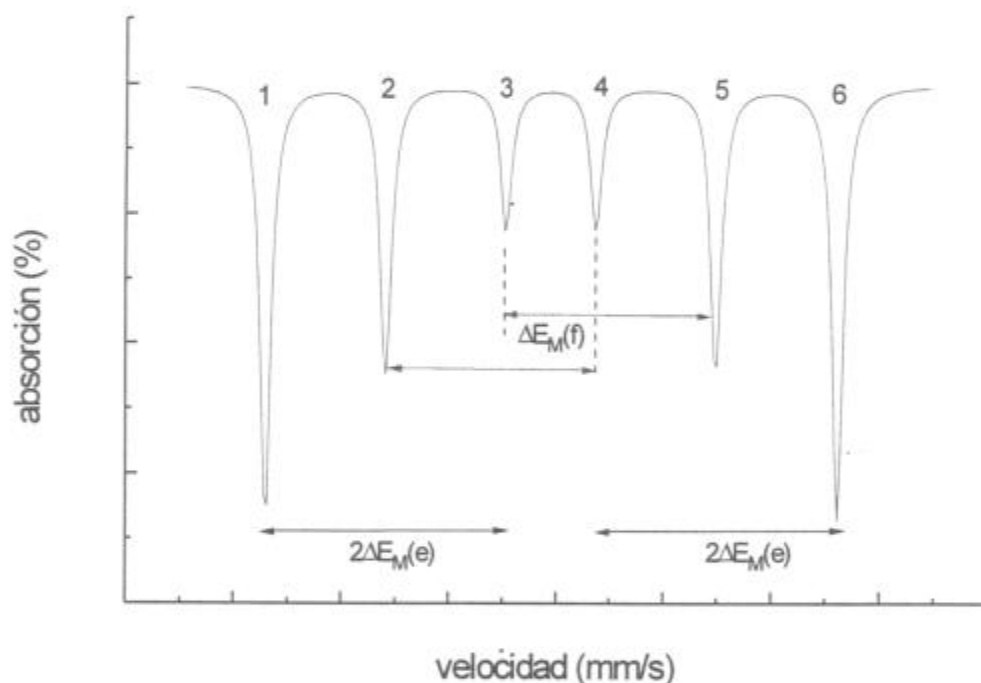
En el esquema a continuación se muestra las distintas transiciones permitidas y en la página siguiente el espectro correspondiente.



Como se vio con el corrimiento isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar, se obtiene un gráfico de absorción en función de la velocidad, con la particularidad de que existen 6 líneas de absorción como consecuencia de

las transiciones permitidas por la regla de selección de Pauli. La medición de diferencia de energía entre las líneas 1 y 3 ó 4 y 6 permite obtener el valor del factor giromagnético g para el estado excitado¹; de la misma forma, la medición de la diferencia de energía entre las líneas 2 y 4 ó 3 y 5 permite obtener el valor de g para el estado fundamental². En la sección II.6 se explica como se determinan el parámetro hiperfino H_{hf} .

El desdoblamiento magnético da información sobre el comportamiento magnético, es decir como es el campo magnético que ve el núcleo.



II.5.4 Interacciones Hiperfinas Combinadas

Si las tres interacciones están presentes simultáneamente, entonces el hamiltoniano se escribe como:

$$E = \delta_{cl} + \frac{e^2 Q q_z}{4I(2I-1)} [3m_I'^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2} - g_I \mu_N H_{hf} m_I$$

donde m_I , m_I' se refieren a dos sistemas diferentes. Los autovalores no serán la suma de los autovalores de cada Hamiltoniano, a excepción de aquellos

¹ $2\Delta E_M(e) = 2g_{3/2}\mu_N H_{hf}$

² $\Delta E_M(f) = g_{1/2}\mu_N H_{hf}$

casos en que ambos hamiltoniano son simultáneamente diagonales en el mismo sistema de coordenadas, es decir $m_I = m_I'$.

Como en general, la interacción cuadrupolar es mucho menor que la interacción dipolar magnética, se le toma como perturbación, quedando:

$$E = \delta_{CI} - g_I \mu_N H_{hf} m_I + \frac{e^2 Q q_z}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] [3 \cos^2 \theta - 1 + \eta \sin^2 \theta \cos 2\varphi]$$

donde θ, φ son los ángulos de Euler que definen la orientación del campo magnético H_{hf} en el sistema de ejes principales.

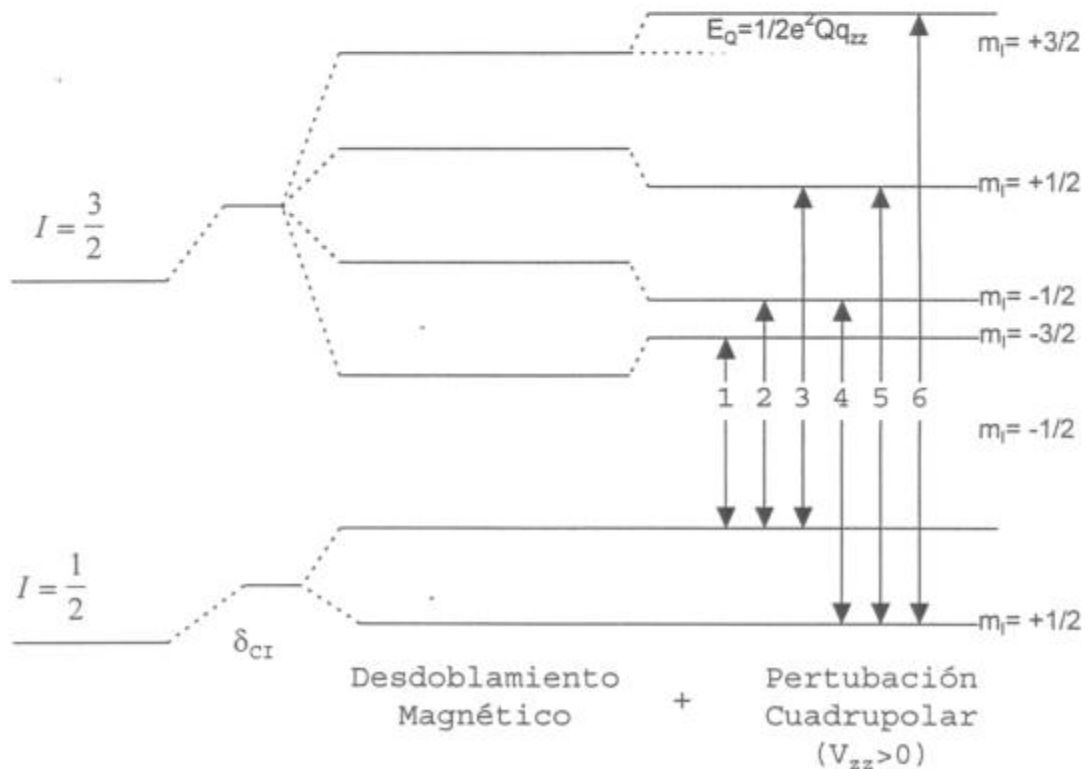
Si $\eta = 0$, y el ángulo θ entre el eje principal de interacción cuadrupolar y el eje magnético es β , lo anterior queda (para $I = 3/2$)

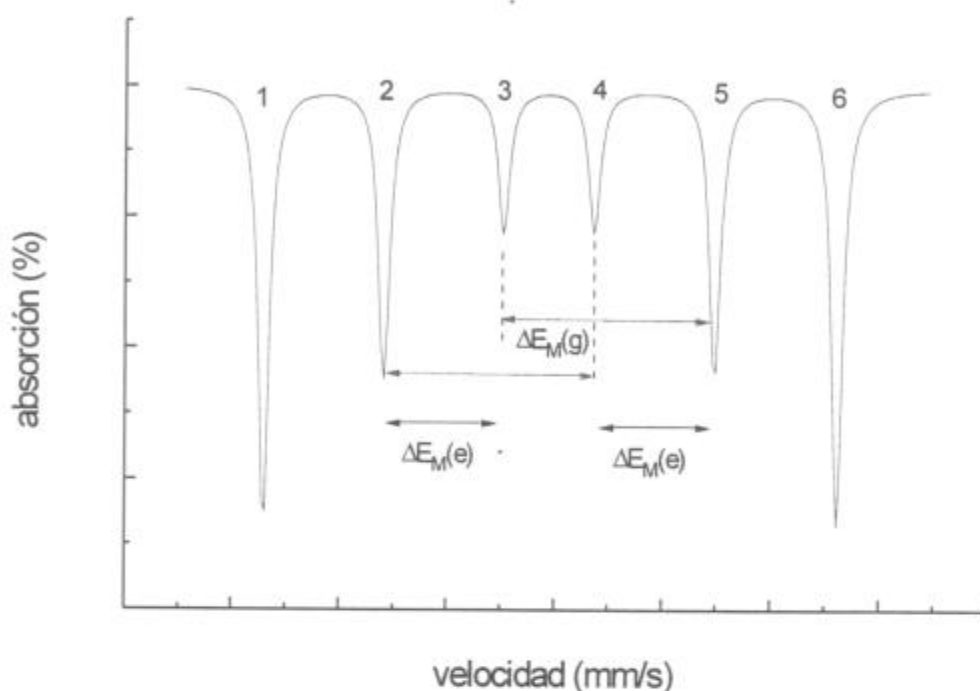
$$H = \delta_{CI} - g_{3/2} \mu_N H_{hf} m_I + e^2 Q q_z [3 \cos^2 \beta - 1] \left[\frac{3m_I^2 - 15/4}{24} \right]$$

$$\text{para } m_I = \pm 1/2 \Rightarrow H = \delta_{CI} \pm \left(-\frac{1}{2}\right) g_{3/2} \mu_N H_{hf} - \frac{e^2 Q q_z}{8} [3 \cos^2 \beta - 1]$$

$$\text{para } m_I = \pm 3/2 \Rightarrow H = \delta_{CI} \pm \left(-\frac{3}{2}\right) g_{3/2} \mu_N H_{hf} + \frac{e^2 Q q_z}{8} [3 \cos^2 \beta - 1]$$

En el esquema a continuación se muestra el desdoblamiento magnético con la perturbación de la interacción cuadrupolar y en la página siguiente el gráfico correspondiente.





Análogo al desdoblamiento magnético sin perturbación, la medición de la diferencia de energía entre las líneas 2 y 4 ó 3 y 5 permite obtener el valor del factor giromagnético g para el estado fundamental, y entre las líneas 2 y 3 ó 4 y 5, el valor de g para el estado excitado.

En la siguiente sección se explica como determinar los tres parámetros hiperfinos, cuando se tiene las interacciones hiperfinas actuando de manera simultánea.

II. 6 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS HIPERFINOS

Los subespectros elementales son : un singlete (1 línea), un doblete (2 líneas), y un sexteto (6 líneas). En esta sección se explica como calcular los parámetros hiperfinos para cuando se presenta un doblete o un sexteto. Un espectro puede ser como alguno de estos subespectros o una combinación de ellos.

Singletes

En el caso del singlete, tanto el campo magnético H_{hf} , como ΔE_{DC} es cero, por lo que no habrá desdoblamiento, solo existirá el corrimiento isomérico, por lo que la velocidad donde esta localizado la única línea es v_1 :

$$v_1 = \Delta_{CI}$$

Dobletes

En el caso de un doblete, tenemos que el campo magnético H es cero, por lo que con el Δ_{CI} y ΔE_{DC} queda determinado el espectro. De ahora en adelante se utiliza una nueva nomenclatura para simplificar Δ_{CI} se escribirá como CI y ΔE_{DC} como DC .

Las velocidades donde están localizados las dos únicas líneas de absorción son:

$$v_1 = CI - \frac{1}{2} DC$$

$$v_2 = CI + \frac{1}{2} DC$$

por lo que

$$IS = \frac{v_1 + v_2}{2} ; y$$

$$DC = v_2 - v_1$$

Sextetes

Las seis velocidades donde están localizados los picos de absorción seis líneas están dados por:

$$v_1 = CI - (\mu_{3/2} - \mu_{1/2})H + \frac{1}{2} DC;$$

$$v_2 = CI - (\frac{1}{3} \mu_{3/2} - \mu_{1/2})H - \frac{1}{2} DC ;$$

$$v_3 = CI + (\frac{1}{3} \mu_{3/2} + \mu_{1/2})H - \frac{1}{2} DC;$$

$$v_4 = CI - (\frac{1}{3} \mu_{3/2} + \mu_{1/2})H - \frac{1}{2} DC ;$$

$$v_5 = CI + (\frac{1}{3} \mu_{3/2} - \mu_{1/2})H - \frac{1}{2} DC y$$

$$v_6 = CI + (\mu_{3/2} - \mu_{1/2})H + \frac{1}{2} DC$$

Por lo que los parametros hiperfinos son :

$$CI = \frac{v_1 + v_2 + v_5 + v_6}{4} ;$$

$$DC = \frac{(v_1 - v_2) - (v_5 - v_6)}{2} = \frac{(v_1 - v_3) - (v_4 - v_6)}{2} y$$

$$H(\text{Tesla}) = \frac{v_1 - v_0}{2(\mu_{3/2} - \mu_{1/2})} = 3,106 \frac{T}{\text{mm/s}} (v_1 - v_0)$$

II.7 INTENSIDADES RELATIVAS DE LAS LÍNEAS

Las intensidades relativas de las líneas Mössbauer dependen de tres factores:

- a) la fracción f Mössbauer, que ya se mencionó anteriormente
- b) la probabilidad de transición entre el par de subniveles implicados
- c) la probabilidad de que la radiación se emita en la dirección del vector de onda del rayo γ respecto al eje de cuantificación.

La probabilidad de transición entre dos niveles de espín nuclear I_1 , I_2 y subestados m_1 , m_2 son proporcionales al cuadrado de los coeficientes de Clebsch-Gordon apropiado:

$$\text{INTENSIDAD} \propto \langle I_2, m_2 | I, m | I_1, m_1 \rangle^2$$

donde $m = m_2 - m_1$ e I es el campo de radiación que acopla I_1 con I_2 de forma que:

$$|I_1 - I_2| \leq I \leq |I_1 + I_2|$$

en la siguiente tabla se muestra los coeficientes de Clebsch-Gordon para el espectro magnético y cuadrupolar, respectivamente.

ESPECTRO MAGNÉTICO

m_2	m_1	Δm	c^*	c^2	$c^2 \theta$	$\theta=90^\circ$	$\theta=0^\circ$	$\text{sen}^2 \theta=2/3$
+ 3/2	+ 1/2	+1	$+\sqrt{(3/4)}$	3	$9/4(1+\cos^2 \theta)$	9/4	9/2	3
+ 1/2	+ 1/2	0	$+\sqrt{(1/2)}$	2	$3 \text{ sen}^2 \theta$	3	0	2
- 1/2	+ 1/2	-1	$+\sqrt{(1/4)}$	1	$3/4(1+\cos^2 \theta)$	3/4	3/2	1
- 3/2	+ 1/2	-2	--	--	--	--	--	--
+ 3/2	- 1/2	+2	--	--	--	--	--	--
+ 1/2	- 1/2	+1	$-\sqrt{(1/4)}$	1	$3/4(1+\cos^2 \theta)$	3/4	3/2	1
- 1/2	- 1/2	0	$-\sqrt{(1/2)}$	2	$3 \text{ sen}^2 \theta$	3	0	2
- 3/2	- 1/2	-1	$-\sqrt{(3/4)}$	3	$9/4(1+\cos^2 \theta)$	9/4	9/2	3

* c son los coeficientes de Clebsch-Gordon independientes del ángulo

ESPECTRO CUADRUPOLAR

I_2	I_1	c^2	$c^2\theta$	$\theta=90^\circ$	$\theta=0^\circ$	$\sin^2\theta=2/3$
$\pm 3/2$	$\pm 1/2$	1	$3/2(1+\cos^2\theta)$	3/2	3	2
$\pm 1/2$	$\pm 1/2$	1	$1/2(2+3\sin^2\theta)$	5/2	1	2

Se puede observar que en el caso de una muestra cristalina con orientación al azar el promedio de θ ($\langle \theta \rangle = \sin^{-1} \sqrt{2/3}$) indica que las líneas del espectro cuadrupolar tienen la misma intensidad; mientras que para el espectro magnético la relación es 3:2:1:1:2:3.

Si existe alguna dirección privilegiada (como es en el caso de monocristales) se tendrá formas de espectros de acuerdo a las tablas anteriores.

Los valores de las intensidades de las líneas deben ser interpretadas con precaución ya que existen otros factores como la saturación por espesor grueso, efecto coseno, etc. que afectan la relación de intensidades que se menciona arriba.

BIBLIOGRAFÍA

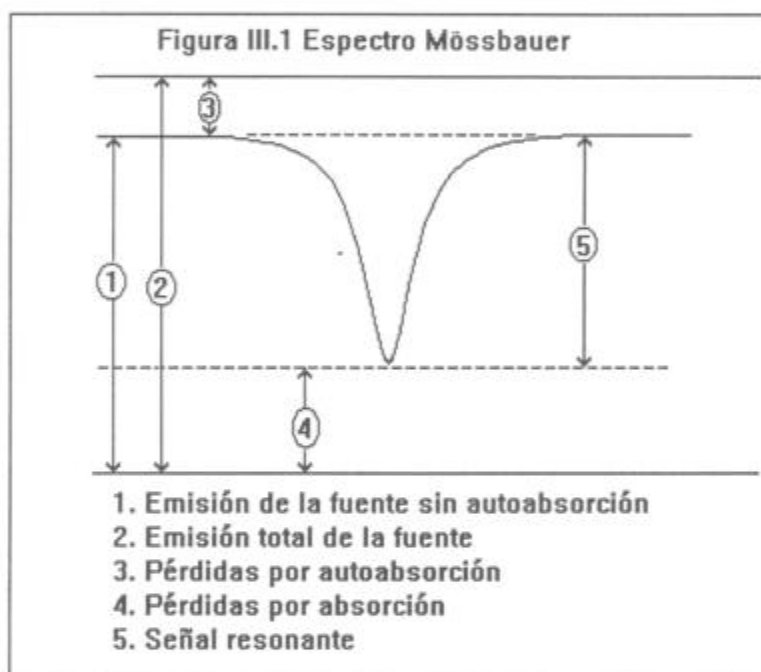
1. Abras A. Curso sobre Espectroscopía Mössbauer. Universidad de Panamá, Panamá (1984): cap 1.
2. Bunbury D, Labenski F, Saragovi C, Frank E. Notas sobre el Efecto Mössbauer. CNEA-AC 2/77 Buenos Aires, Argentina (1977): cap 1-2.
3. Chang, Raymond. Principios Básicos de Espectroscopía. Editorial AC, Madrid, España (1977): cap 7.
4. Greenwood N, Gibb T. Mössbauer Spectroscopy. Chapman and Hall, Londres, Inglaterra (1971): cap 1-3.

5. Werthein, Gunther. Mössbauer Effect: Principles and Applications. Academic Press, Londres, Inglaterra (1965): cap 1,5-7.

APÉNDICE III AJUSTE DE ESPECTRO MÖSSBAUER

La teoría esbozada en este Apéndice fue extraído en su totalidad del trabajo que aparece en la Bibliografía.

La figura III.1 muestra un espectro Mössbauer, el espectro es una convolución del espectro de emisión y de absorción.



Este espectro puede ser descrito como :

$$N(v) = N_m \{ (1-f) + f \int L_s(\Gamma_s, v-v_s) dv \exp [-\sum_{j=1}^n L_{aj}(\Gamma_{aj}, v-v_j)] \}$$

donde los sub índices s, a denotan fuente y absorbente, respectivamente

$N(v)$ es el número de cuentas para cada velocidad v

N_m es el número de cuentas fuera de la señal resonante

L_i son las líneas lorentzianas i

Γ es el ancho de los picos

f es la fracción Mössbauer sin retroceso

v, v_s, v_j son velocidades.

Esta expresión no puede ser escrita en forma cerrada, si utilizamos la aproximación de espesor delgado, lo anterior queda como:

$$N_v = A_0 - \sum_{j=1}^n A_j \frac{2}{\pi \Gamma} \frac{(\Gamma_j/2)^2}{(v - v_j)^2 + (\Gamma_j/2)^2}$$

donde A_0 es el número de cuentas fuera de resonancia

A_j es la intensidad de cada absorción.

Suponiendo que las líneas lorentzianas son separables, la ecuación queda como:

$$y_T(v) = y_{BG}^T - \sum_{j=1}^k A_j \frac{(\Gamma_j/2)^2}{(v_o - v_j)^2 + (\Gamma_j/2)^2}$$

donde A_0 fue llamado como y_{BG}^T ya que es la línea de base del espectro.

Si se tiene un singlete la expresión anterior queda como:

$$y_i(v) = y_{BG}^T - A_i \frac{(\Gamma_i/2)^2}{(v_i - v_1)^2 + (\Gamma_i/2)^2}$$

Es decir, esta es la expresión teórica que describirá una única línea de absorción. En el caso de un doblete se tiene

$$y_i(v) = y_{BG}^T - \left[\frac{A_1(\Gamma_1/2)^2}{(v_i - v_1)^2 + (\Gamma_1/2)^2} + \frac{A_2(\Gamma_2/2)^2}{(v_i - v_2)^2 + (\Gamma_2/2)^2} \right]$$

Como se puede inferir para n líneas se tendrá $n+1$ parámetros lineales (A_i , y_{BG}^T) y $2n$ parámetros no lineales (v_i , Γ_i), es decir para cada doblete se tendrá 3 parámetros lineales y 4 no lineales, 7 grados de libertad, y para un espectro magnético (6 picos de absorción) se tendrá 7 parámetros lineales y 12 no lineales, 19 grados de libertad.

Para disminuir el número de grados de libertad, se imponen restricciones. Por ejemplo: si los Γ de cada línea son iguales, se logra disminuir el número de grados de libertad de un espectro magnético de 19 a 14

grados de libertad. Se puede restringir también las relaciones entre las intensidades A_i , por ejemplo como se vio en la última sección del apéndice anterior, para un doblete la relación de intensidades es $A_1 : A_2 = 1 : 1$ y para un espectro magnético $A_1 : A_2 : A_3 : A_4 : A_5 : A_6 = 3 : 2 : 1 : 1 : 2 : 3$, reduciéndose así, aún mas el número de grado de libertad. Como existen relaciones entre los parámetros hiperfinos y la distancia entre las líneas de absorción (ver II-9) :

- el corrimiento isomérico $IS = (v_1 + v_2 + v_5 + v_6)/4$
 - el desdoblamiento cuadrupolar $EQ = (v_1 + v_6 - v_3 - v_4)/4$
 - el campo magnético H (en Tesla) $= 3,101 (v_6 - v_1)$.
- se disminuyen aún mas los grados de libertad.

Esto indica que cada sub-espectro tendrá un número muy reducido de grados de libertad, para un doblete se tienen 4 grados de libertad (CI, DC, Γ y A), y 5 para un sexteto (CI, DC, H_{hf} , Γ y A).

Por ejemplo para un sexteto:

$$y_i(v) = y_{BG}^T - \left[\frac{3A(\Gamma/2)^2}{(v_i - v_1)^2 + (\Gamma/2)^2} + \frac{2A(\Gamma/2)^2}{(v_i - v_2)^2 + (\Gamma/2)^2} + \frac{A(\Gamma/2)^2}{(v_i - v_3)^2 + (\Gamma/2)^2} + \right. \\ \left. + \frac{A(\Gamma/2)^2}{(v_i - v_4)^2 + (\Gamma/2)^2} + \frac{2A(\Gamma/2)^2}{(v_i - v_5)^2 + (\Gamma/2)^2} + \frac{3A(\Gamma/2)^2}{(v_i - v_6)^2 + (\Gamma/2)^2} \right]$$

donde los $v_1..v_6$ están relacionados por los parámetros hiperfinos indicados anteriormente.

Generalizando un espectro teórico puede ser descrita como

$$y^{Teo}(y) = \int_{x_1}^{x_2} p(x) L(x, y) dx$$

donde $L(x, y)$ es la forma lorentziana de la línea

$p(x)$ es el peso de cada subespectro y donde está la información física de lo que se analiza.

En general para calcular y^{Teo} uno supone una primera hipótesis $p(x)$, por ejemplo CI, DC, H_{hf} , y a través del programa se compara los datos

experimentales con los y^{Teo} de la primera hipótesis. Si se encuentra muy alejada del espectro experimental, se cambia de hipótesis, suponiendo otros parámetros modificando así la primera hipótesis y se compara nuevamente con los datos experimentales. Termina el proceso de ajustar cuando el criterio utilizado indica que el espectro teórico coincide con el espectro experimental.

En general el criterio para la bondad del ajuste que se utiliza es el de cuadrado mínimos (χ^2) :

$$\chi^2 = \frac{1}{N_j} \sum \frac{(y_k - y_k')^2}{y_k'}$$

donde N_j es el número de grados de libertad,

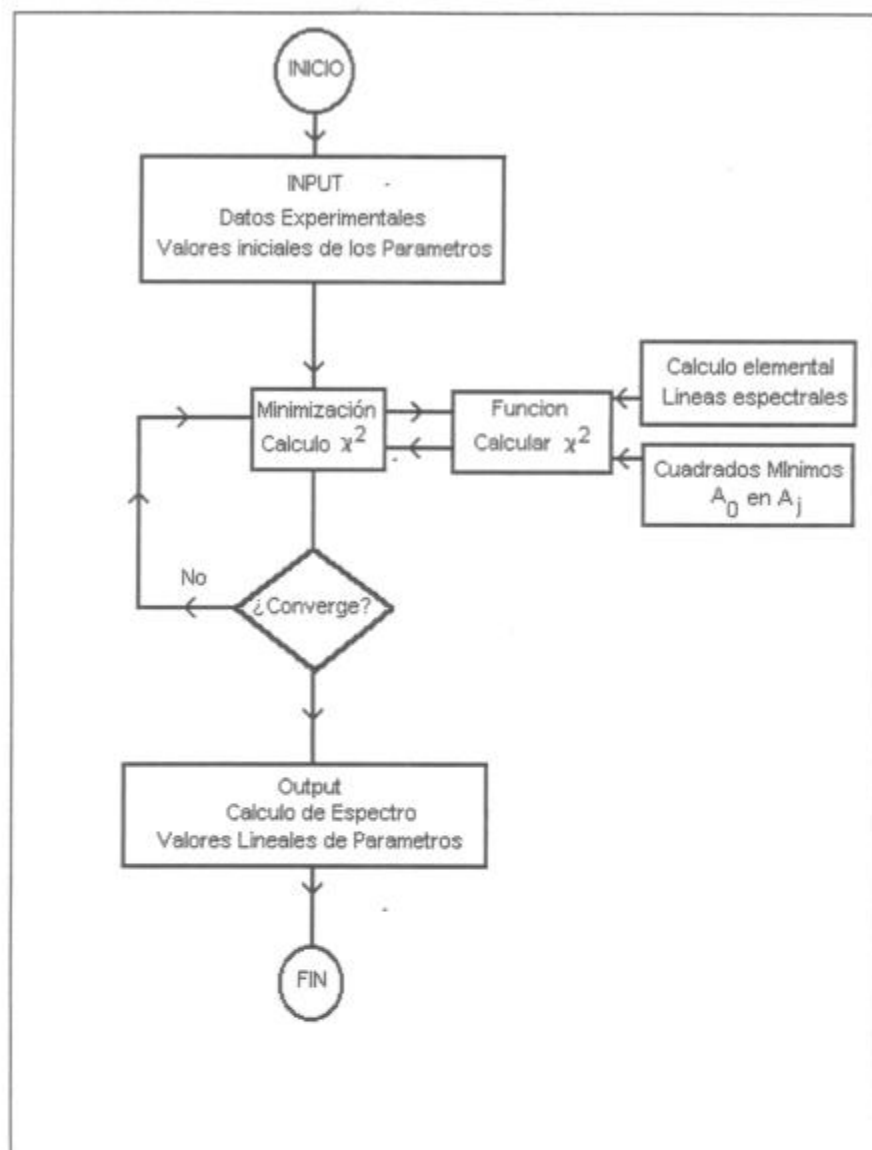
y_k se refiere a los datos teóricos e

y_k' se refiere a los datos experimentales.

El programa de ajuste que se utilizó es el NORMOS que se basa en el algoritmo de Levenberg-Marquardt. En la figura III.2 aparece un flujograma de este algoritmo.

BIBLIOGRAFÍA

Vandenberghe R, De Grave E, de Bakker PMA. On the Methodology of the Analysis of Mössbauer Spectra. University of Ghent, Bélgica (1992).



COMISION NACIONAL DE ENERGIA ATOMICA
CENTRO DE INFORMACION C A C

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer en primera instancia a Dios por darme la fuerza necesaria para terminar este trabajo.

A la Organización de Estados Americanos, por darme la oportunidad de cursar la Maestría en este país.

A la Doctora Celia Saragovi por su dirección, guía y consejos a lo largo del trabajo.

A la Doctora Isabel Raspini por sus acertados comentarios en todo momento.

Al Departamento de Física (TANDAR) y al LANAIS-CNEA por el uso de sus instalaciones y equipos.

A la Dra. Alicia Sarce y Dr. Manuel Iribaren por su permanente apoyo.

Al Señor Ángel Carnero por el entrenamiento brindado en la preparación de portamuestras y manejo del instrumental Mössbauer.

Al Señor Pascual Coronel por la realización de los ensayos electroquímicos.

Al Ing. Ariel Sassone y al Lic. Oscar Novarra por el préstamo y manejo del equipo de Ultrasonido.

A la Señora Alicia Petragalli por el entrenamiento brindado en el manejo del programa PC-Identify.

Al Doctor Desmond Cook (Old Dominion University, Virginia, Estados Unidos) por la obtención de espectros CEMS.

A Lidia Novoa, Edith Laiker y Ana M. Kurcín por su permanente colaboración.

A Pascual González, Silvia González y María Cristina Pingitore, encargados de las instalaciones de Bedelía y Laboratorio de Informática.

A los colegas Daniel Rodríguez, Cinthia Ramos y Hernán Causevic por levantarme el ánimo cuando los ajustes no salían como esperaba. Por aclararme las dudas teóricas y experimentales.

A los pacieros Rafael Auras, Víctor Fanelli, Silvia Farina, Edith Parma, Ariel Perotti, Analía Quiroga y Santiago Serebrinsky por la amistad brindada y por aclararme los lunfardos porteños.

A los compas Diego Acevedo, Carlos Cáceres, Robín Córdoba, y Alexis Alveo por el apoyo y la amistad.

Un especial agradecimiento a Wei Fun Wing por estar siempre.