UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA INSTITUTO DE INGENIERÍA MAESTRIA Y DOCTORADO EN CIENCIAS E INGENIERÍA



"CORROSION DE METALES LIGEROS: Aluminio, Titanio y

Magnesio en sistemas de transporte terrestres y marítimos"

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA

Addis Irak García Arce

DIRECTOR

Dr. Benjamín Valdez Salas

CO-DIRECTOR Dr. Amir Eliezer

Mexicali, B. C. Octubre de 2010

INDICE

Capitulo I Introducción

1.1 Introducción	5
1.2 Planteamiento del problema	10
1.3 Justificación	10
1.4 Objetivo general	10
1.5 Objetivo particular	11

Capítulo II Marco Teórico

2.1 Metales ligeros	13
2.2 Aluminio	14
2.2.1 Aleaciones de aluminio	15
2.3 Titanio	17
2.3.1 Grados de titanio	17
2.4 Magnesio	19
2.4.1 Aleaciones de magnesio	21
2.5 Corrosión	23
2.6 Proceso de la corrosión	25
2.7 Reacciones de la corrosión	26
2.8 Tipos de corrosión	28
2.9 Formas de la corrosión	29
2.10 Microscopio electrónico de barrido y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X	32
2.11 Curvas de polarización	36
2.12 Espectroscopia de impedancia electroquímica	40
2.13 Impedancia de una reacción simple de transferencia de carga	44
2.14 Elementos de circuitos eléctricos y electroquímicos de un sistema para estudio en EIS	45
2.15 Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas en corrosión	50

Capítulo III Metodología

3.1 Planteamiento experimental cámara salina	56
3.2 Preparación de muestras para cámara salina	56
3.3 Condiciones experimentales	59
3.4 Planteamiento experimental en sistemas de enfriamiento	60
3.5 Preparación de muestras	61
3.6 Condiciones experimentales	62
3.7 Pruebas de inmersión en agua de mar	64
3.8 Pruebas de Corrosión	65
3.9 Materiales y métodos	66
3.10 Análisis de superficies por microscopia electrónica	
de barrido (SEM) y electrones dispersados de rayos X (EDX)	68

Capítulo IV Resultados y Discusiones

4.1 Levantamiento de muestras de cámara salina	70
4.2 Levantamiento de muestras del sistema de enfriamiento etilenglicol agua	77
4.3 Resultados ensayos electroquímicos	80
4.3.1 Resultados Puerto de Ensenada	80
4.3.2 Polarización potencio dinámica electroquímica en agua de mar	83
4.3.3 Resultados del Puerto de Ashdod	85
4.3.4 Espectroscopia electroquímica de impedancia	85
4.3.5 Resultados de UNS A 97075 del puerto de Ashdod	87
4.4 Resultados SEM y EDX de UNS 95052	89
Conclusiones	97
Referencias	100
Anexos	

Diplomas, certificado y artículos publicados	104
--	-----

Capitulo I

Introducción

1.1 Introducción

En los últimos años una de las mayores preocupaciones de los grandes fabricantes de automóviles y navíos ha sido desarrollar aleaciones o combinar los materiales con la firme intención de eliminar o reducir la corrosión. Esta se incrementa por los contaminantes del ambiente, áreas industriales, exposición a la atmósfera marina, agua de mar, ríos contaminados, regiones costeras, lluvias acidas de bajo pH, polvo en áreas rurales, que influyen en la corrosión de paneles de autos, barcos, lanchas o grandes navíos y la mayoría de los componentes mecánicos de este tipo de transportes. La industria automotriz ha respondido con el desarrollo de varias técnicas, incluso con la implementación de nuevos materiales como elementos de construcción (Figura 1), así como de algunas aleaciones; desarrollo de nuevos sistemas de pintura para extender la vida de los automóviles y aumentar la resistencia a la corrosión. En la industria automotriz, entre el 70 y el 75 % de la masa total constituida por materiales metálicos, se ha hecho indispensable el uso de otros materiales además del acero con la firme intención de reducir la masa total de los vehículos, reducir la contaminación al ambiente de los sistemas de escape, aumento de la seguridad de los pasajeros, reducir el consumo de combustibles y obviamente alargar la vida de los automóviles.

Desde la década de los 50's los fabricantes de autos respondieron a los agentes corrosivos en la atmósfera con el desarrollo de recubrimientos, especialmente aceros galvanizados, recubiertos de zinc. Sin embargo el uso de este recubrimiento de zinc en un auto convencional aumenta considerablemente su peso. También se han utilizado aleaciones de

5

zinc-aluminio y acero-zinc, aluminio-estaño, los cuales presentan mayor resistencia a la corrosión.

Desde el punto de vista de los materiales se ha generado la necesidad de investigar nuevos sistemas más resistentes a la oxidación a altas temperaturas, además de materiales resistentes a las condiciones de servicio y en particular a la corrosión en sus diferentes ambientes. Por tal motivo en este trabajo se estudian los metales ligeros: Aluminio, Titanio y Magnesio que se desenvuelvan con mayor eficiencia en los sistemas automotrices.

Además cumplen con los requerimientos de resistencia mecánica y resistencia a la corrosión en las condiciones de operación del automóvil. Por ello se llevaron a cabo estudios de corrosión simulando las condiciones reales de operación.

Un auto convencional está construido sobre una carrocería unida mediante soldadura por partes de acero de alta resistencia, elementos de aluminio y plásticos. Estos son utilizados en elementos estructurales como defensas, así como en los siguientes sistemas: escape de gases de combustión, líneas hidráulicas, refrigeración, gasolina, en los compartimentos de dirección y engranajes de transmisión, además de otras numerosas aplicaciones. Sin duda uno de los materiales que ha ido en aumento en las últimas décadas es el aluminio; una de sus grandes ventajas es su baja densidad en comparación con el acero. Este metal no ferroso ha sido aceptado ampliamente en la industria automotriz por la gran facilidad de integrarlo en los equipos ya existentes en las líneas de producción. Se han desarrollado componentes como puertas, techos, frentes, parrillas, defensas, pisos, puertas traseras, cabezas de motor, chapas, soportes tanto para radiadores como para motores, y otros elementos mecánicos.

El aluminio por naturaleza presenta una delgada película de oxido de aluminio (Al_2O_3) cuya composición y estructura depende de sus condiciones de temperatura y humedad, que le imparte la condición de pasividad. Además presenta algunos problemas en la soldadura y

6

su pintura, por tales motivos se ha limitado su uso en carrocerías. Al contrario del magnesio el cual es utilizado solo en interiores debido a su baja resistencia a la corrosión, sin embargo por su baja densidad hasta el momento es empleado en estructuras para asientos, tableros, volantes, además de otros elementos estructurales internos. Para reducir peso y el consumo de combustible en esta época se encarece debido a dificultades para conseguir el crudo.



Figura 1. Materiales componentes de un automóvil.

El titanio por el contrario presenta excelentes propiedades contra la corrosión, ya que al igual que el aluminio presenta una capa de oxido muy estable, sin embargo es poco utilizado por su alto costo de producción, manufactura, y maquinabilidad.

En la construcción de barcos, el uso del aluminio es extraordinariamente importante, utilizándose tanto en la estructura, como en el equipamiento de barcos marítimos y fluviales de todo tipo. El ambiente marino es altamente corrosivo, debido a la gran salinidad del agua de mar, que ataca a los materiales con los que se pueden fabricar los barcos, deteriorando sus propiedades físicas y químicas. El aluminio y sus aleaciones son preferidos a otros metales porque presentan una buena resistencia a la corrosión en el medio marino.

Existen muchos materiales de construcción apropiados para la creación de cascos y embarcaciones. Desde la madera, el fibro-cemento, acero, fibra de vidrio, Aluminio, y toda una serie de nuevas aleaciones metálicas, acero-inox, incluso titanio, o el increíblemente ventajoso pero muy caro Monel (aleación al 65 de Níquel y cobre) sobre el que es incluso innecesario utilizar agentes anti ensuciamiento.

Pero de entre todos ellos, y si tenemos en cuenta además de las prestaciones mecánicas conseguidas, las importantes cuestiones del coste y la facilidad de trabajo y además tenemos en cuenta cuestiones como factores de envejecimiento, mantenimiento, y perdidas de valoración por el paso del tiempo, el aluminio se perfila como uno de los materiales de construcción naval más ventajosos.

Es evidente que el aluminio tiene mayor resistencia que la fibra. Esto se traduce en menos averías (no tiene problemas de ósmosis, ni fisuración), y por tanto en menor gasto de mantenimiento. El aluminio, gracias a su elevada ductilidad, es uno de los metales que menos se fracturan, y no da problemas de fisuración. Los cascos fabricados en aluminio (Figura 2)y también en acero, al realizarse mediante soldadura de todas sus pieza estructurales y estas a su vez con las chapas de recubrimiento adopta una estructura totalmente compacta que produce una gran rigidez estructural, traduciéndose en menores fatigas del material y por tanto en una mayor seguridad y posibilidad de soportar de una mejor manera los ambientes marinos.

8



Figura 2. Casco de aleación de aluminio y magnesio, montado en una estructura de acero.

El aluminio aleación magnesio 5083 se utiliza en la construcción de superestructuras de barcos, vagones de ferrocarril, recipientes con presión a bajas temperaturas, aplicaciones defensa, torres estructurales de alta resistencia después de soldadas, grúas móviles, carrocerías, camiones volquete, plataformas, cascos de barcos de recreo, vagonetas para minas, componentes de misiles, etc.

El titanio y sus aleaciones tienen una gran resistencia a la corrosión en agua de mar y en atmósferas industriales, de tal manera que no necesitan protección.

1.2 Planteamiento del problema

Es necesario abundar en el comportamiento de corrosión de los materiales ligeros aluminio, titanio y magnesio utilizados en la industria de transporte terrestre y marítimo, a fin de mejorar el desempeño de los mismos en medios corrosivos.

1.3 Justificación

Los resultados de esta investigación establecen referencias útiles para el diseño, selección de procesos, la construcción y/o tratamientos para los sistemas de trenes motrices y de enfriamiento, así como también, estructuras de carrocerías de automóviles o transportes marítimos (cascos de barco o lanchas). El desarrollo del presente trabajo se centra en el análisis de materiales livianos: Aluminio, Titanio y Magnesio, afectados por la corrosión, utilizados en las industrias automotriz y naval. Los resultados dan pauta al pronóstico, la prevención, la evaluación y el tratamiento de dichos metales, con la intención de eliminar gastos por garantías en los componentes automotrices y navales, así como accidentes causados por efectos corrosivos.

1.4 Objetivo general

Estudiar los efectos de la corrosión en materiales ligeros: Aluminio, Titanio y Magnesio, utilizados para la construcción de los trenes motrices, sistemas de enfriamiento y paneles de carrocerías o cascos de automóviles y navíos, con la intención abundar en el comportamiento de estos metales de tal manera que se puedan determinar soluciones, y/o plantear referencias para la prevención de dicho fenómeno.

1.5 Objetivo particular

Evaluar distintas aleaciones ligeras de aluminio, magnesio y titanio utilizadas para la fabricación de diversos componentes de transportes terrestres (Automotrices) y marítimos (Navíos).

Capítulo II

Marco Teórico

2.1 Metales ligeros

Los metales ligeros son aquellos cuyo peso específico es inferior a 5kg/dm³ (aluminio, magnesio, titanio, berilio, litio, etc.). Los metales ligeros tienen gran afinidad por el oxígeno y algunos descomponen el agua a temperatura normal por reaccionar con el oxígeno.

La mayor parte de los metales se obtienen por extracción de los minerales que los contienen como óxidos, sulfuros, carbonatos y silicatos. Los metales están constituidos por un agregado compacto de cristales (estructura cristalina) que se forma durante la solidificación. Las aleaciones de ingeniería se dividen en dos tipos: ferrosas y no ferrosas. Las aleaciones ferrosas tienen al hierro como su principal metal de aleación, mientras que las aleaciones no ferrosas tienen un metal distinto del hierro. Las aleaciones de aluminio son las más importantes entre las no ferrosas principalmente por su ligereza, endurecibilidad por deformación, resistencia a la corrosión y su precio relativamente bajo. Otras aleaciones no ferrosas son las de magnesio, titanio y níquel. Las de magnesio son excepcionalmente ligeras y tienen aplicaciones aeroespaciales. Las aleaciones de titanio son caras, pero tienen una combinación de resistencia y ligereza que no es asequible para cualquier otro sistema de aleación y por esta razón se usan ampliamente en las piezas estructurales de los aviones. Las aleaciones de níquel presentan una gran resistencia a la corrosión y oxidación y son por tanto son usadas comúnmente en los procesos industriales químicos y de petróleos.

2.2 Aluminio

Elemento químico metálico, de símbolo Al, número atómico 13, peso atómico 26.9815, pertenece al grupo IIIA del sistema periódico. El aluminio puro es blando y tiene poca resistencia mecánica, pero puede formar aleaciones con otros elementos para aumentar su resistencia y adquirir varias propiedades útiles. Las aleaciones de aluminio son ligeras, fuertes, y de fácil formación en muchos procesos metalúrgicos; son fáciles de ensamblar, fundir o maquinar y aceptan gran variedad de acabados. Por sus propiedades físicas, químicas y metalúrgicas, el aluminio se ha convertido en el metal no ferroso de mayor uso. El aluminio es el elemento metálico más abundante en la Tierra y en la Luna, pero nunca se encuentra en forma libre en la naturaleza. Se halla ampliamente distribuido en las plantas y en casi todas las rocas, sobre todo en las ígneas, que contienen aluminio en forma de minerales de aluminio silicato. El aluminio es estable al aire y resistente a la corrosión por el agua de mar, a muchas soluciones acuosas y otros agentes químicos. Esto se debe a la protección del metal por una capa natural de de óxido llamada alúmina (Al₂O₃). Esta capa de óxido se disuelve en soluciones alcalinas y la corrosión es rápida. El aluminio es también uno de los productos más importantes en la construcción industrial. El transporte constituye el segundo gran mercado. Muchos aviones comerciales y militares están hechos casi en su totalidad de aluminio. En los automóviles, el aluminio aparece en interiores y exteriores como molduras, parrillas, llantas (rines), acondicionadores de aire, transmisiones automáticas y algunos radiadores, bloques de motor y paneles de carrocería. Se encuentra también en carrocerías, transporte rápido sobre rieles, ruedas formadas para camiones, vagones, contenedores de carga y señales de carretera, división de carriles y alumbrado. En la industria aeroespacial, el aluminio también se encuentra en motores de aeroplanos, estructuras, cubiertas y trenes de aterrizaje e interiores; a menudo cerca de 80% del peso del avión es de aluminio. También como en la industria marítima o naval militar, donde es ampliamente utilizado para la construcción de cascos y otros componentes de navíos. Es por ello que la producción mundial de aluminio mantiene una tendencia creciente como se muestra en la Figura 3.



Figura 3. Tendencia de la producción mundial de aluminio.

2.2.1 Aleaciones de aluminio

Debido a que el aluminio por si solo presenta carencia de algunas propiedades como la resistencia mecánica u otras propiedades existen varias aleaciones que le aportan las características adicionales:

 Aleaciones 1xxx. Son aleaciones de aluminio técnicamente puro, al 99,9% siendo sus principales impurezas el hierro y el silicio como elemento de aleación. Estas aleaciones contienen un 0,12% de cobre para aumentar su resistencia. Se utilizan principalmente para trabajos de laminados en frío.

- Aleaciones 2XXX: El principal elemento de aleación es el cobre (Cu), aunque también contienen magnesio (Mg) otro metal ligero. Estas aleaciones con un tratamiento T6 tiene una resistencia a la tracción aproximada de 64 kpsi (442 MPa) y se utiliza en la fabricación de estructuras de aviones.
- Aleaciones 3 xxx. El elemento de aleación principal es el manganeso (Mn) que está presente en un 1,2% y tiene como objetivo reforzar al aluminio. Se utilizan en componentes que exijan buena mecanibilidad.
- Aleaciones 5XXX. En este grupo de aleaciones es el magnesio el principal componente de aleación y su composición varía del 2 al 5%. Esta aleación se utiliza para conseguir reforzamiento en solución sólida. Son utilizados para navíos: barcos y lanchas de uso comercial y militar en ambientes marinos por ejemplo: UNS A95052.
- Aleaciones 6XXX. Los principales elementos de aleación de este grupo son el magnesio y silicio. Con condiciones de tratamiento térmico T6 alcanza una resistencia a la tracción de 42 kpsi (290 MPa) y es utilizada para perfiles y estructuras en general.
- Aleaciones 7XXX. Los principales elementos de aleación de este grupo de aleaciones son cinc, magnesio y cobre. Se utiliza para fabricar estructuras de aviones.

2.3 Titanio

El titanio es un metal de transición de color gris plata. Una de sus mejores propiedades físicas su baja densidad; muy resistente a la corrosión por agua salada y tiene gran resistencia mecánica a la tracción. El titanio es un material muy caro y estratégico dado sus usos actuales. El titanio puede formar aleaciones con otros elementos tales como, hierro, aluminio, vanadio, molibdeno y otros, para producir componentes muy resistentes utilizados por las industrias: aeroespacial, aeronáutica, militar, petroquímica, agroindustrial, automovilística y médica.

El uso del titanio en los últimos años se ha incrementado; sin embargo su alto costo mismo ha sido un limitante para que no se utilice en producciones en serie.

En la actualidad el titanio se usa sólo en la industria de aviación y en prótesis humanas como remplazo de caderas u otros huesos. En la industria automotriz, hace tiempo que se ha pensando sustituir el acero por titanio. Pero la limitación ha sido el precio. Sin embargo, un motor con partes de titanio es más liviano, logrando una mayor durabilidad, rendimiento y ahorro de combustibles. Usos como en las carrocerías y otros.

2.3.1 Grados de titanio

Existe una gran variedad de aleaciones de titanio las más conocidas son las siguientes:

Ti grado 2. Es la aleación de titanio de uso más generalizado en todas las formas de productos para servicio industrial, que ofrece un equilibrio excelente entre moderada resistencia y razonable ductilidad. Altamente resistente a la corrosión en ambientes de alta oxidación y leve reducción, incluido el cloruro. Por su resistencia a la corrosión en industria

química y en construcción de aeronaves donde se desea cierto nivel de resistencia y formabilidad. También se utiliza en intercambiadores de calor, medios con hipocloritos, sistemas de agua contra incendio, ajustes, bridas, piezas forjadas, bombas, válvulas, componentes industriales y aeroespaciales; alambre, implantes dentales y quirúrgicos, intercambiadores de calor, tubos. Sus principales aplicaciones son donde se requiere resistencia a la corrosión y conformabilidad (Tuberías, intercambiadores de calor, etc.).

Ti grado 3. Titanio no aleado que ofrece óptima ductilidad y formabilidad en frío, con excelente resistencia, tenacidad de alto impacto y excelente soldabilidad. Altamente resistente a la corrosión en medios oxidantes y levemente reductores, incluidos cloruros. Equivalente a Grado 1 y 2, y adecuado cuando es necesaria una alta resistencia. Se emplea en fuselajes, intercambiadores de calor, recipientes criogénicos, componentes industriales, equipos CPI, tubos.

Ti grado 4. Titanio no aleado que ofrece una adecuada resistencia, con buena soldabilidad, útil resistencia a la corrosión en medios neutros y oxidantes, incluidos cloruros. Equivalente a los Grados 1 y 2 y apropiado cuando es necesaria una alta resistencia, componentes industriales y aeroespaciales, recipientes criogénicos, implantes para medicina y odontología.

Ti grado 5. Ésta es la aleación de titanio de uso más generalizado. Tiene muy alta resistencia, aunque una ductilidad relativamente baja. La principal aplicación de esta aleación es en aeronaves y naves espaciales. Es soldable y puede ser endurecida por precipitación. Se aplican en cuchillas de compresores, discos y aros para aviones,

18

componentes de aeronaves, recipientes a presión, carcasas de motores de cohetes, cuchillas, ruedas, discos, aros, elementos de sujeción, carcasas, núcleos, recipientes, forjados, equipos CPI, dispositivos para medicina y odontología. Usos que requieran de una excelente resistencia a la fractura y a la fatiga; aeronaves, componentes estructurales, aplicaciones biomédicas y de la industria automotriz.

Ti grado 7. La aleación de titanio que ofrece una excelente resistencia a corrosión general y localizada con grietas en una amplia gama de ambientes de oxidación y ácidos reductores, incluidos cloruros, con un buen equilibrio entre moderada resistencia y razonable ductilidad. Buena resistencia a la corrosión para aplicaciones en la industria de procesamiento químico, en la cual el medio líquido es de leve reducción. El paladio mejora la resistencia a la corrosión con grietas y aumenta su formabilidad. Componentes industriales, equipos CPI, intercambiadores de calor, recipientes a presión, accesorios, tubos.

2.4 Magnesio

El magnesio (Mg) es un elemento químico en abundancia de 2% de la corteza terrestre y el tercero más abundante disuelto en el agua de mar. El metal puro no se encuentra en la naturaleza. Una vez producido a partir de las sales de magnesio, este metal alcalino-térreo es utilizado como un elemento de aleación. Las aleaciones de aluminio y magnesio son menos conocidas como materiales de construcción que el acero; el magnesio es el metal más liviano conocido con densidad del 1,74. El Mg ha pasado a ser objeto de una intensa investigación para su aplicación en la industria automotriz para la fabricación de automóviles más livianos, conduciendo al ahorro de combustible. El magnesio no presenta

la fuerza mecánica necesaria para ser utilizado en elementos estructurales; sin embargo aleado con otros metales como aluminio, litio, manganeso, plata, zinc, zirconio y metales de tierras raras, pueden contribuir a desarrollar materiales resistentes y ligeros que satisfagan necesidades especificas.

Algunos de los nuevos modelos de automóviles ya incluyen algunos componentes en el chasis, sistemas de dirección, en interiores y en bloques de motor fabricados con aleaciones de magnesio.

En los últimos años el uso del magnesio en la industria automotriz ha ido en aumento (Figura 4), desde 1990 hasta el 2000 significando un crecimiento promedio del 18% anual. En el 2000 el promedio de Mg utilizado en un automóvil oscilaba entre 3.6 kg, mientras que el aluminio representaba 111.6 kg por automóvil.



Figura 4. Crecimiento anual del uso del magnesio en la Industria Automotriz.

Existen dos grupos para las principales aplicaciones de las aleaciones de magnesio:

- En carter, tapas y soportes diversos que se producían en aleaciones de aluminio, en una reducción de masa cerca del 25%, acompañada de un reducido aumento de precio.
- 2. Estructuras de asientos, puertas, soportes de los paneles, que sustituyen los conjuntos soldados de diferentes partes en chapa de acero. En este grupo más allá de la reducción de masa, el precio elevado de las aleaciones de magnesio es prácticamente compensado con la reducción de las operaciones de producción, que se traducen en una reducción de tiempo.

2.4.1 Aleaciones de magnesio

El uso principal del metal es como elemento de aleación del aluminio. Las aleaciones de magnesio, especialmente magnesio-aluminio, se emplean en componentes de automóviles, como llantas, y en maquinaria diversa. Las aleaciones de magnesio son designadas por un sistema establecido por la A.S.T.M. (Sociedad Americana para el Ensayo de Materiales), que cubre tanto composiciones químicas como durezas. Las primeras dos letras de la designación identifican los dos elementos de aleación presentes en mayor cantidad (tabla 1). Las letras son ordenadas en forma decreciente según porcentajes, o alfabéticamente si los elementos se encuentran en igual proporción. Las letras son seguidas de sus respectivos porcentajes redondeados a números enteros, seguidos por una letra final de serie. Esta letra de serie indica alguna variación en composición de algún constituyente componente de aleación menor, o impurezas. Las designaciones para el grado de endurecimiento en estas

aleaciones son las mismas empleadas en las aleaciones de aluminio y se agregan después de las especificaciones de composición (tabla 2).

Por ejemplo, la aleación de magnesio AZ31B contiene 3% de aluminio (código de letra A) y 1% de zinc (código de letra Z). Un problema con el magnesio ha sido su carencia de suficiente resistencia a la corrosión para muchas aplicaciones.

Las aleaciones de magnesio de alta pureza ya han reemplazado otros metales así como un número de plásticos en una variedad de componentes de automóviles y camiones livianos. Ejemplos incluyen cubiertas de válvulas y engranajes de distribución, bridas, bastidores de cajas de transmisión y embragues, radiadores, accesos de lámparas, carcazas de motores de limpiaparabrisas, y varias partes de reguladores interiores.

Letra asignada	Elemento
Α	Aluminio
Μ	Manganeso
В	Bismuto
Ν	Níquel
С	Cobre
Q	Plata
D	Cadmio
Р	Plomo
E	Tierras raras
R	Cromo
\mathbf{F}	Hierro
S	Silicio
G	Magnesio
Т	Estaño
Н	Torio
V	Arsénico
J	Fósforo
W	Itrio
К	Circonio
Y	Antimonio
L	Berilio
Z	Cinc

 Tabla 1. Designación para aleaciones de magnesio

Designación	Tipo de Tratamiento
F	Como se fabricó (colada o forja)
0	Recocido, recristalizado (sólo forjados)
Н	Endurecido por deformación (sólo forjados)
H2	Endurecido por deformación parcialmente recocido
H3	Endurecido por deformación y estabilizado
W	Tratamiento térmico de solución
Т	Tratamiento térmico para estabilizar F,O o H
T3	Tratamiento térmico de solución y trabajo en frío
T4	Tratamiento térmico de solución
T5	Sólo artificialmente envejecido
T6	Tratamiento térmico de solución y envejecimiento artificial
T8	Tratamiento térmico de solución, trabajado en frío y envejecido artificialmente
Т9	Tratamiento térmico de solución, envejecido artificialmente y trabajado en frío
T10	Envejecido artificialmente y trabajado en frío

TABLA 2.Especificaciones de composición para aleaciones de magnesio

2.5 Corrosión

La corrosión es el deterioro de un material, generalmente un metal, que ocurre debido a su contacto con el medio ambiente. Casi todos los metales se encuentran en la naturaleza en forma de óxidos, sulfuros u otros compuestos metálicos. Solo unos pocos metales como el oro se encuentran en forma metálica. Es por esto que todos los metales que se derivan de minerales tienden a regresar a esa forma y la corrosión es el proceso que permite que consigan este retorno a su forma natural.

Un metal en contacto con un electrolito puede ser inmune, activo o pasivo. Cuando es inmune, el metal no se corroe y no hay reacción por lo que es termodinámicamente estable. Cuando el metal es activo, la corrosión ocurre y los productos de corrosión son solubles de manera que la reacción de corrosión continúa y no disminuye. Cuando el metal se comporta en forma pasiva reacciona con el ambiente, sin embargo, el producto de corrosión es una película adherente e insoluble lo cual disminuye bastante la velocidad de corrosión. Por otro lado, el metal depende de la integridad de la película protectora de pasivación para su resistencia a la corrosión, es decir, cualquier ruptura en la película debido a algún esfuerzo químico o mecánico pudiera resultar en un incremento de la velocidad de corrosión. En la Figura 5 se ilustran los tres posibles estados de un metal en un ambiente.



Figura 5. Estados de un metal en determinado ambiente.

El estado activo así como la pasividad y la inmunidad de un metal se pueden apreciar en un diagrama de potencial-pH (E-pH), también conocido como diagrama Pourbaix en el cual son delineadas éstas regiones representando de esta manera la estabilidad termodinámica de especies químicas en determinado ambiente acuoso.

Los diagramas Pourbaix sumarizan información termodinámica de gran utilidad para predecir procesos químicos y electroquímicos que pueden ocurrir en ciertas condiciones de presión, temperatura y composición química. Estos diagramas han sido de gran importancia por su contribución en la comprensión de las reacciones de corrosión. Los diagramas E-pH se grafican sobre las coordenadas de cartesiana normal con el potencial (E) en la ordenada (eje Y) y el pH en la abscisa (eje X). El pH define la acidez y alcalinidad mientras que el potencial describe el poder de oxidación de la solución.

2.6 Proceso de la corrosión

Muchos de los procesos de corrosión que ocurren en los metales son de naturaleza electroquímica, es decir, requieren el flujo de electrones. Los átomos del metal se oxidan y forman iones, los electrones fluyen del ánodo al cátodo donde toman parte en un proceso de reducción. En electroquímica, oxidación significa pérdida de electrones y el átomo que pierde electrones se convierte en un ión. Si deseamos convertir ese ión a metal de nuevo reintegrando los electrones, el proceso se llama reducción. La oxidación en una celda electroquímica siempre ocurre en el ánodo mientras que la reducción ocurre en el cátodo.

El proceso de corrosión requiere de cuatro componentes para poder ocurrir, estos son: un ánodo, un cátodo, un electrolito y una conexión eléctrica entre el ánodo y cátodo. Para prevenir la corrosión se debe eliminar al menos uno de estos componentes. La presencia de un ánodo y un cátodo implica que existe una diferencia de potencial entre ellos, es decir, el ánodo tiene mayor tendencia a ceder electrones mientras que un cátodo tiene mayor tendencia a ganarlos. La presencia de esta diferencia de potencial es el principal conductor de la corrosión.

El ánodo es el metal más activo, es decir con más alto potencial para oxidarse (perder electrones). El ánodo también puede ser una región que ha sido sometida a un esfuerzo como una fractura, un rayón, una frontera de grano, una estructura deformada o un área con variaciones en su composición.

El cátodo es el metal con más alto potencial para reducirse (ganar electrones) o con menor tendencia a oxidarse. Usualmente es un metal noble o también puede ser una región que no ha sufrido ningún esfuerzo o algún componente no metálico.

El electrolito es un fluido que conduce la electricidad por medio de la migración de los iones. El agua es un buen conductor porque por lo general contiene iones minerales, iones de hidrógeno y también iones hidroxilo. Si estos iones se retiran, la solución no transportaría electricidad y la corrosión electroquímica no podría ocurrir. En el caso de la corrosión atmosférica el electrolito proviene de la humedad del aire.

2.7 Reacciones de la corrosión

Una superficie metálica expuesta a un medio húmedo con presencia de sustancias que puedan funcionar como electrolito, sufrirá el proceso electroquímico de corrosión debido a la formación de micro celdas compuestas por zonas anódicas y catódicas.

En este caso el metal mismo actuará como conductor electrónico cerrando el circuito corrosivo. Cuando los átomos de la zona anódica se disuelven para formar los iones, los electrones que se liberan en el proceso electroquímico de oxidación hacen que esta zona se torne negativa con respecto a la solución debido a que se polariza negativamente la capa de difusión entre el ánodo y el electrolito, la cual es tan delgada que es imperceptible a simple vista. Los electrones pasan entonces al cátodo a través de la masa metálica que actúa como conductor y neutralizan los iones positivos en un proceso electroquímico de reducción o ganancia de electrones. De esta manera, la corrosión es causada por los procesos simultáneos anódicos y catódicos.

En la Figura 6 se muestra un esquema del proceso de corrosión generado por la presencia de una gota de solución electrolítica depositada sobre una superficie metálica de hierro.

26



Figura 6. Proceso de corrosión electroquímica. El proceso se observa sobre una superficie metálica expuesta en un medio acuoso neutro en presencia de oxígeno.

El esquema de reacción en el ánodo (oxidación o corrosión) de la superficie metálica es el siguiente:



La ecuación de reacción en el cátodo (reducción) es la siguiente:



Por otro lado, se pueden llevar a cabo diferentes reacciones catódicas, que dependen de las características fisicoquímicas del medio en el cual se encuentra la especie que se reducirá en las zonas catódicas.

Algunas de las reacciones catódicas más comunes son las siguientes:

 $\begin{array}{rcl} \text{Medio ácido} \\ \\ \mathbf{2H}^{+} &+& \mathbf{2e}^{-} &\rightarrow & \mathbf{H}_{2} \end{array}$

Medio neutro o alcalino

 $2H^+ + O_2 + 2e^- \rightarrow 2OH^ 2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

2.8 Tipos de corrosión

Para hablar de corrosión de metales ligeros en la industria automotriz es necesario empezar por hablar de los tipos de corrosión que se documentaron durante esta investigación, además es importante mencionar que para llevar a cabo una investigación de este tipo fue importante utilizar medios agresivos en los cuales se pueda acelerar las reacciones del metal ante el medio.

Las clasificaciones de los procesos de corrosión se puede hacer en base al mecanismo mediante el cual ocurren (1), las condiciones en las cuales se desarrollan (2), o según el carácter de la destrucción del metal (3). (R.R, L.V, B. V, 2009 / Corrosión de metales y

degradación de materiales), dentro de las cuales se destacan la corrosión general, por picaduras, hendiduras, electroquímica y automotriz.

2.9 Formas de la corrosión

Existen dos tipos generales de formas de corrosión, la corrosión uniforme o generalizada y la corrosión localizada.

La corrosión uniforme ocurre mediante un proceso de desgaste uniforme del metal, permitiendo que sea detectada o que su comportamiento pueda ser predicho antes de que ocurra la falla.

La corrosión localizada es un ataque selectivo sobre un metal que se manifiesta en áreas pequeñas del metal en contacto con el ambiente. Este tipo de corrosión es más común en la industria, puede presentar distintas formas y provoca fallas repentinas que son difíciles de predecir.

El tipo más común de corrosión localizada es por picaduras, ésta origina que el metal afectado se elimine por corrosión de áreas específicas para producir huecos. Si la corrosión por picaduras ocurre sobre la superficie del metal en un líquido estancado, se le conoce como corrosión por hendiduras y cuando existen productos de corrosión o suciedad se le llama corrosión por depósitos. Cuando hay movimiento, el fenómeno se puede presentar como cavitación y corrosión por fricción.

Otro tipo de daño localizado es la corrosión intergranular, a veces llamada corrosión intercristalina; donde un pequeño volumen de metal se elimina por la trayectoria que siguen los límites de los granos, apareciendo fisuras o grietas.

La misma clase de fisuras pueden ser causadas por corrosión transgranular, a veces llamada corrosión transcristalina. En ésta, una pequeña cantidad de metal se elimina por trayectorias preferentes que siguen a través o por los granos.

Los procesos de corrosión intergranular y transgranular a veces son acelerados por fuerzas de tensión mecánica. En casos extremos, los rompimientos continúan a través del metal causando ruptura o perforación. Esta condición se conoce como agrietamiento por corrosión bajo tensión, o SCC por sus siglas en inglés.

Las grietas de la subsuperficie intergranular y transgranular también se pueden producir por la presencia de hidrógeno, proceso que es conocido como fragilización por hidrógeno.

La fragilización cáustica y la corrosión por fatiga, son otros dos mecanismos de deterioro del metal donde se forman fisuras por encima o bajo la superficie.

Otro tipo de corrosión localizada que ha sido causa de muchos estudios es la corrosión microbiológicamente inducida.

En la Figura 7 se muestran algunos tipos de corrosión que comúnmente ocurren en condiciones de desgaste general olocalizado.



Figura 7. Formas en que se presenta la corrosión.

2.10 Microscopio electrónico de barrido y Espectroscopia de energía dispersiva de rayos X

El microscopio electrónico de barrido o SEM por sus siglas en ingles (Scanning Electron Microscope) produce punto por punto una reconstrucción de la muestra a partir de una señal emitida por la misma muestra.

El equipo cuenta con un cañón que genera un haz de electrones de intensidad específica producido mediante la aplicación de un voltaje de aceleración (típicamente de 1-30 keV) a un filamento de tungsteno previamente calentado.

El haz de electrones es entonces enfocado para realizar un barrido en la superficie de la muestra mediante unas lentes electromagnéticas (condensadores y objetivo) y unas aperturas que concentran el haz en un diámetro de prueba que puede ser desde 3nm hasta 15nm dependiendo del voltaje utilizado. El diámetro de prueba es inversamente proporcional al voltaje, siendo más grande conforme el voltaje es más bajo.

Para obtener un haz uniforme de electrones, es necesario mantener la columna del microscopio a un alto vacío así como también la cámara donde es colocada la muestra.

La cámara de vacío está provista de diferentes mandos mecánicos que permiten inclinar, rotar y mover la muestra en diferentes direcciones

Una vez que el haz incide sobre la muestra, ésta a su vez genera electrones secundarios que son colectados por un detector y después amplificados para obtener una imagen de la morfología de la muestra a altas magnificaciones de manera que se puedan apreciar pequeños detalles que con un microscopio convencional no se pudieran detectar (Figura 8). El sistema de detección está constituido por un colector (centellador) capaz de generar luz cuando es excitado por los electrones secundarios y un fotomultiplicador que convierte esta

32

señal luminosa en una señal eléctrica amplificada, capaz de modular el haz de un tubo de rayos catódicos, obteniéndose de esta forma un punto correspondiente de la imagen.

La imagen obtenida de la señal de electrones secundarios deriva su contraste, en la escala de los grises, principalmente de la topografía de la muestra. Las áreas que se encuentran frente al detector tienden a ser ligeramente más claras que las áreas más alejadas y los orificios o depresiones tienden a ser más obscuros mientras que las orillas y superficies inclinadas se observan más claras.



Figura 8 Adquisición de la imagen SEM.

En el microscopio electrónico de barrido, además de producirse electrones secundarios, también se generan electrones retrodispersados y fotones de rayos-X durante la interacción del haz de electrones con la muestra. La integración de la espectroscopía de energía dispersa con el microscopio electrónico de barrido hace posible que además de obtener la estructura superficial, se obtenga la composición de la muestra.

La señal de electrones secundarios se absorbe rápidamente por la muestra, de esta manera sólo se detecta la que se origina de 1 a 10 nm de profundidad; la señal de electrones retrodispersados es de mayor energía y se produce a una profundidad de 0.1 a 1 μ m mientras que la señal de rayos-X se genera de los 0.2 a 2 μ m de profundidad (Figura 9).

La señal de electrones retrodispersados es causada por la colisión elástica del haz de electrones primarios con un núcleo dentro de la muestra. Éstas colisiones se presentan más cuando el núcleo es grande, es decir cuando el número atómico es grande, y muestran el contraste de números atómicos o de fases. Una fase de mayor número atómico produce más electrones retrodispersados y se obtiene una imagen más clara.





Las señales de rayos-X típicamente son producidas cuando el haz de electrones causa la salida de un electrón de una capa interior. Un electrón de una capa exterior toma su lugar y

brinda la salida de un fotón de rayos-X cuya energía puede ser relacionada con su masa nuclear y la diferencia en las energías de los orbitales de los electrones involucrados (Figura 10).



Figura 10. Generación de señales a partir del haz de electrones incidente.

En el interior de la cámara del microscopio electrónico de barrido es donde se encuentran ubicados los detectores para las distintas señales que se generan, los cuales son: el detector de electrones secundarios, de electrones retrodispersados y el detector de fotones de rayos-X característicos (Figura 11).



Figura 11. Localización de los detectores en el interior de la cámara del microscopio electrónico de barrido.

El equipo cuenta con un software para identificar a los elementos que componen la muestra. Los rayos-X son clasificados en un espectro por su energía en forma ascendente, es decir, de un número atómico bajo el cual presenta baja energía, a un número atómico alto con mayor energía. De esta manera se puede conocer la composición elemental de la muestra de interés que se esté analizando.

A este análisis de composición química se le llama Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos-X o EDS por sus siglas en ingles (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

2.11 Curvas de polarización

Una información más completa de la velocidad de corrosión puede ser obtenida por la investigación del comportamiento de polarización de los materiales involucrados. Esto puede ser obtenido generando el paso del potencial, curvas de polarización potenciodinámicas o por la obtención de información potenciostática sobre el comportamiento de polarización.

El objetivo es obtener un buen indicador de la cantidad de corriente requerida para mantener cada material a un potencial dado. Porque todos los materiales en un sistema galvánico deben estar al mismo potencial en sistemas con baja resistividad en la solución, tal como el agua de mar. La ley de Faraday puede ser entonces usada para relacionar la velocidad de corrosión a la corriente galvánica si el potencial resultante del material anódico, se encuentra lejos de su potencial de corrosión, ó la velocidad de corrosión puede ser encontrada como una función del potencial, por mediciones independientes.
Las curvas de polarización potenciodinámicas son generadas por la conexión del espécimen de interés al escaneo de un potenciostato. Este equipo de cualquier forma aplica la corriente necesaria entre el espécimen o electrodo de trabajo y un contraelectrodo para mantener el electrodo de trabajo a un potencial dado contra el electrodo de referencia de media celda, ubicado cerca de la muestra. La corriente requerida es trazada como una función del potencial sobre un rango que comienza en el potencial de corrosión y procede en la dirección (anódica o catódica) requerida por el material (Figura 12). La polarización potenciodinámica es particularmente efectiva para materiales que su comportamiento de polarización es independiente del tiempo. Es rápido, relativamente fácil y da una razonable predicción cuantitativa de la velocidad de corrosión en diferentes sistemas. Las técnicas potenciostáticas se prefieren para la polarización dependiente del tiempo.



Figura 12. Curvas de polarización electroquímica para un par metálico cobre - hierro.

Los procesos típicos de corrosión ocurren bajo condiciones de corrosión libre, que involucran por lo menos una reacción anódica y una catódica. La termodinámica dicta las

circunstancias donde estas reacciones procederán de manera espontánea. La corriente medida durante un experimento de polarización, i_{app} , involucra una reacción de oxidación de una particular transferencia de carga controlada y una reacción de reducción controlada de transferencia de carga (Ecuación 1).

$$i_{app} = i_{corr} \exp \left[\left(\underline{\alpha_{\alpha} F (E-E_{corr})}_{RT} \right) - \exp \left(-\frac{\alpha_{c} F (E-E_{corr})}{RT} \right) \right]$$
(ec. 1)

Donde icorr es densidad de corriente, E es el potencial aplicado, R es la constante de gas ideal, T es temperatura, y α es el coeficiente de transferencia. El potencial de corrosión Ecorr, es cinética y termodinámicamente determinado por el potencial "mixto" dado por la intersección de las líneas describiendo el total de las velocidades de reacciones anódicas y catódicas. A Ecorr, iox = ired y icorr es descrito por la magnitud de iox a Ecorr como se muestra en la Figura 13.

Obteniendo las velocidades de corrosión de los datos cinéticos electroquímicos, acorde con la teoria del potencial mixto, cualquier reacción química completa puede ser algebraicamente dividida dentro de una media celda reacciones de oxidación y reducción en las cuales pueden no ser la acumulación de carga eléctrica. Para corrosión de circuito abierto en la ausencia de la aplicación de potencial, la oxidación del metal y la reducción de alguna especie de la solución ocurre simultáneamente a la interface metal / electrolito. Bajo estas circunstancias la medición neta de la densidad de corriente, iapp, es cero. De cualquier forma, una velocidad finita de corrosión definida por icorr ocurre a sitios anódicos locales sobre la superficie del metal, como lo indica la figura 1. Cuando el potencial de corrosión Ecorr, es desplazado al potencial que es distinguidamente diferente del potencial del electrodo reversible (Eredox) de cualquier otro metal corroído o las especies en la solución que son catódicamente reducidas, la oxidación de reactantes catódicos o la reducción de cualquier ión metálico puede ser omitida. Porque la magnitud de iox a Ecorr es la cantidad de interés en el sistema de corrosión. Este parámetro debe ser determinado independientemente de la velocidad de reacción de oxidación de otros reactantes absorbidos o disueltos.



Figura 13. Análisis de Tafel sobre curvas de polarización electroquímica.

La información obtenida en un experimento de polarización es i_{app} como función del potencial, *E*. Donde $i_{app} = i_{ox} - i_{red}$. Para obtener *i*app como función de *E*, el potencial aplicado entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo es controlado y barrido a velocidad constantes (potenciodinámica).

La aplicación de corriente I_{app} , es medida y normalizada con respecto al área de la superficie (i.e., $i_{app} = I_{app}/A$).Convirtiendo , i_{app} puede ser proveído entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo bajo control galvanostático y el resultado del potencial entre el electrodo de trabajo y electrodo de referencia puede ser monitoreado. Varios estándares de la ASTM discuten métodos para el desempeño de estos experimentos, donde se puede aproximar la i_{corr} de la información experimental.

2.12 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) donde las propiedades de los sistemas de electrodo/electrolito son evaluadas en función de una señal de voltaje de corriente alterna (E), de baja de frecuencia que es aplicada a un punto fijo de trabajo (E, I) y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. EIS es una poderosa herramienta que permite cuantificar los tres parámetros que definen un proceso de corrosión:

a) Velocidad de corrosión a través de Resistencia de transferencia de carga (Rct) en Ω
 cm². y utilizando la Ley de Faraday del ataque de penetración estimado en µm/año.

- b) El proceso de transporte de masa (difusión) definido por el parámetro (σ w) en Ω cm²S^{-1/2}.
- c) Capacitancia de la doble capa electroquímica en la interface solución / metal (C_{dI}) en F cm².

La diferencia con la técnica de polarización potenciodinámica es que esta técnica no "acelera" el proceso ya que solo aplica pequeñas señales de voltaje a baja frecuencia sin alterar, en el tiempo normal, la superficie del metal. Este método ha sido ampliamente utilizado para caracterizar la interface solución/metal, proveída de información del tipo de corrosión, reacciones electroquímicas, transporte de masa, procesos de absorción y desorción y la capacitancia de la región interfacial.

El equipo electrónico usado procesa las mediciones de potencial-tiempo y corrientetiempo, lo que da como resultado una serie de valores de impedancia correspondientes a cada frecuencia estudiada. La relación entre los valores de impedancia y frecuencia se denominan espectros de impedancia, los cuales pueden ser analizados mediante circuitos eléctricos cuyos elementos son: Resistencia, Capacitancias, Inductancias, etc, estos pueden ser combinados de tal manera que reproduzcan espectros de impedancia medidos, los cuales son llamados "Circuitos eléctricos equivalentes". La impedancia es la medida de la habilidad de un circuito a resistir el flujo de la corriente eléctrica pero a diferencia de la resistencia depende de la frecuencia. La impedancia es un término que describe la resistencia eléctrica (R) utilizando en circuitos de corriente alterna (AC). En el caso de una señal alterna (variación con respecto al tiempo) la expresión equivalente es (Ecuación 2):

$$\mathbf{E}(\mathbf{t}) = \mathbf{I}(\mathbf{t})\mathbf{Z} \tag{ec.2}$$

Donde, Z es la impedancia del circuito en ohms (Ω)

Para comprender la teoría que soporta la técnica de EIS es conveniente describir a la corriente y al voltaje como vectores giratorios que pueden ser representados en un plano complejo o "Diagrama de Argand". Un voltaje sinusoidal puede ser representado con la ecuación 3.

$$E = -\Delta E \operatorname{sen} \omega t$$
 (ec.3)

Donde E es el valor instantáneo del potencial, ΔE es la amplitud máxima y ω es la frecuencia angular, relacionada a la frecuencia f de acuerdo a: $\omega = 2\pi f$ (Figura 14 derecha)



Figura 14. Diagrama del vector correspondiente al potencial al alterno de la ecuación.

Comúnmente la corriente (I) asociada a una potencial sinusoidal, de la misma frecuencia (ω) pero de amplitud y fase diferente a la del potencial, se representa:

 $I = \Delta I \operatorname{sen} (\omega t + \Phi)$ (ec. 4) (Figura 14 izquierda)

En un sistema lineal, la señal de respuesta I(t) esta desfasada con cierto ángulo de fase ϕ y tiene diferente amplitud, I₀: I(t)= I₀ cos (wt - ϕ), como el ángulo de fase es positivo se dice que la corriente está desfasada En términos matemáticos los componentes real e imaginario del vector E y vector I, pueden representarse en un diagrama de Argand, con eje de las abscisas correspondientes al componente real y el eje de las ordenadas correspondientes al componente imaginario. La Figura 15 muestra la representación de E y I para un circuito puramente resistivo y para un circuito con una capacitancia reactiva.



Figura 15. Izquierda, representación I - E, vs t, para un sistema resistivo puro con ángulo de fase (Φ)= 0. Derecha, representación I - E, vs t, para un circuito con reactancia capacitiva de ángulo de fase (Φ)= 90 °.

La impedancia puede representarse como la suma de una parte real y una parte imaginaria

$$Z = R + jX \qquad (ec. 5)$$

R es la parte resistiva o real de la impedancia

jX es la parte reactiva o reactancia de la impedancia

La reactancia puede ser capacitiva o inductiva

2.13. Impedancia de una reacción simple de transferencia de carga.

Una reacción rápida con potencial de equilibrio E_0 y corriente neta cero, bajo una excitación alterna de una baja amplitud menor a 5mV, la corriente neta sigue siendo igual a cero y la relación entre la corriente y el potencial pueden considerarse lineal:

 $O + n \; e\text{-} \; \leftrightarrow \; R$

Para evaluar la respuesta de excitación alterna, se requieren las velocidades de reacción (Reducción/Oxidación) o la densidad de corriente de intercambio (I), el cual es un dato que puede obtener a partir de ensayos de EIS. Otros datos que se requieren son las velocidades de difusión de las especies O y R, cercas del electrodo de trabajo, en función del tiempo durante el ciclo alterno. Cuando la señal alterna se aplica, se crea una capa de difusión que depende del tiempo. Debido a que la corriente neta que circula en el sistema es cero, el estado estacionario se alcanza después de unos cuantos ciclos.

2.14. Elementos de circuitos eléctricos y electroquímicos de un sistema para estudio en EIS.

Los datos EIS son analizados ajustando el modelo del circuito equivalente, comúnmente resistencias, capacitancias e inductancias para explicar el comportamiento electroquímico y/o mecanismo de reacciones durante el proceso (Tabla 3).

Tabla 3. Comparativa de componentes de un sistema electroquímico.

Componente	I vs E	Impedancia
R (Resistencia)	E= IR	R
L (Inductancia)	E = L di/dt	jwL
C (Capacitancia)	I = C dE/dT	1/jwC

Los elementos que componen el sistema para el estudio de ESI, son los siguientes

- Resistencia del electrolito (Rsol)
- Capacitancia de la doble capa (Cdl)
- Resistencia de transferencia de carga (Rct)
- Impedancia de Warburg (W)
- Resistencia a la polarización
- Capacitancia de la pelicula (Cc)
- Elemento de fase constante (CPE)

Resistencia del electrolito (Rsol). En una celda electroquímica existe también una resistencia eléctrica, asociada a la resistencia del electrolito, entre el punto en el cual se mide el potencial y el electrodo de trabajo. Esta resistencia también se hará manifiesta en impedancia total del sistema. La resistencia del electrolito es afectada por la concentración y tipo de iones, temperatura, y geometría del área por la cual la corriente pasa. Se expresa por la Ecuación 6:

Rsol= l/kA (ec. 6)

Capacitancia de la doble capa. (Cd). Todos los electrodos muestran una capacitancia denominada Capacitancia de la doble capa, cuya capa se ubica en la interfase que existe entre el electrolito y el electrodo. Esta capacitancia es independiente de reacciones faradáicas. La carga en el electrodo está separada de la carga de los iones, la separación es muy pequeña del orden de angstroms (A). Esta capacitancia depende de Depende de: el potencial del electrodo, temperatura, concentración iónica, capa de óxidos, tipo de iones, rugosidad e impurezas absorbidas.

Resistencia de transferencia de carga (Rct). Es un parámetro que está determinado por la corriente de intercambio I_0 y por lo tanto, por las velocidades de reacción de oxidación y reducción, las cuales a su vez son afectadas por temperatura, tipo de reacción, concentración de los productos y el potencial. Cuando el sobrepotencial es muy pequeño y el sistema electroquímico está en equilibrio, la expresión para la resistencia a la transferencia de carga es representada en la Ecuación 7:

Rct: \underline{RT} (ec. 7) nFi_0 *Impedancia de Warburg* (W). Si el valor I_0 es muy grande entonces $Rct \rightarrow 0$, y será muy difícil de medir, de tal manera que solo la impedancia de Warburg (Z_w) puede ser observada. La magnitud de Zw esta dada por la Ecuación 8:

$$\left| \mathsf{Z}_{\mathsf{w}} \right| = \left[\left(\frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right)^2 + \left(\frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \right)^2 \right]^{1/2} = \left(\frac{2}{\omega} \right)^{1/2} \sigma \qquad (\text{ec. 8})$$

Tanto el componente real Z, como el complejo Zw, son iguales, esta impedancia se caracteriza por un ángulo de fase constante $\pi/4$ (45°), independiente de la frecuencia. La difusión de las especies del electrolito al electrodo de trabajo genera respuestas distintivas en el espectro EIS, esta difusión es representada por la impedancia de Warburg en el espectro. El reconocimiento e interpretación en los tipos de espectros de impedancia (Nyquist y Bode, los cuales se estudiaran más adelante) es de suma importancia para determinar el mecanismo de transporte de las especies químicas y el comportamiento electroquímico del sistema. En el diagrama de Nyquist la impedancia de Warburg aparece como una línea de pendiente 1, en el diagrama de Bode la impedancia de Warburg tiene como ángulo de fase 45°.

Resistencia a la polarización **Rp**. El potencial de un electrodo es forzado a alejarse de su valor en circuito abierto, que se refiere a la polarización de un electrodo. Cuando el electrodo está polarizado, puede causar que la corriente fluya por medio de reacciones electroquímicas que pueden ocurrir en la superficie del electrodo.

La cantidad de corriente es controlada por la velocidad de las reacciones y la difusión de los reactantes hacia y lejos del electrodo.

Capacitancia de la pelicula (Cc). Cuando dos planos están separados por un medio no conductor se da origen un capacitor.el cual depende en la distancia entre planos, áreas y permisividad eléctrica. Su expresión esta dada por la Ecuación 9:

$$C = \underbrace{\mathbf{e}}_{\underline{0}} \underbrace{\mathbf{e}}_{\underline{r}} \underline{A} \qquad \text{ec. (9)}$$

Elemento de fase constante (CPE). Es una expresión matemática que representa varios elementos eléctricos: Z_{CPE} = Zo (jw)⁻ⁿ donde n puede tener los valores de 0, 1, 0.5 y -1 que corresponden a resistencia, capacitor, elemento Warburg e inductor, respectivamente. Su finalidad es ajustar espectros de EIS con depresión a un circuito eléctrico equivalente.

Diagramas de Nyquist y Bode. Estos dos métodos de describir los datos de impedancia son la base de dos formas de representación grafica Nyquist y Bode. Existen dos maneras de reportar los datos de EIS:

a) Modulo de Impedancia IZI y ángulo de fase (Φ).

b) Componente real de la impedancia total (Z') y componente imaginaria de la impedancia total (Z'').

Diagrama Nyquist: Se representa por Z' vs Z''. Diagrama de componente real e imaginario de Z para un circuito que contiene un capacitor y resistor en paralelo. (Por ejemplo: una capa con carga en una interface, Figura 16).



Figura 16. Componentes real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z) para un circuito en paralelo, resistencia (R) - Capacitancia (C), que considera la resistencia de la solución (Rsol) a diferentes frecuencias. (Rsol =1 ohm, Rsol =10 ohm, C= 0.0001 F cm⁻², f máxima = 10^5 Hz, f mínima = 10^{-2} Hz).

Diagrama de Bode: Son representaciones de parámetros de impedancia contra frecuencia, los más comunes son: Log10 F vs log|Z| y Log10 F vs Φ (Figura 17)

El análisis de datos se realiza mediante la interpretación de los espectros y cálculos referentes a la información que nos proporcionan, ajustando los datos obtenidos, a la respuesta de circuitos eléctricos equivalentes.



Figura 17. A la izquierda (Bode: |Z| vs f) corresponde a la impedancia de circuito serie – paralelos a diferentes frecuencias que considera R_{ct} y C_{dl} y R_{sol} . El grafico de la derecha (Bode: ángulo de fase (Φ) vs f) corresponde a la impedancia de circuito serie – paralelos a diferentes frecuencias, que considera R_{ct} y C_{dl} y R_{sol} .

2.15. Circuitos eléctricos equivalentes para sistemas en corrosión.

Es una combinación de elementos pasivos (Resistencias, capacitancias, inductores y otras formas de impedancias distribuidas) que dan la misma respuesta a toda frecuencia, de una celda de corrosión. AL ajustar los datos experimentales a un circuito equivalente eléctrico, se obtienes valores de parámetros eléctricos utilizados para obtener información como la velocidad de corrosión y mecanismos de corrosión. Una desventaja de la técnica de EIS, es

que su análisis puede ser muy complejo y varias propuestas de circuitos equivalentes pueden formar un mismo espectro. Básicamente, los circuitos equivalentes se pueden clasificar en tres: capacitivo, inductivo y mixto.

Recubrimiento puramente capacitivo (recubrimiento perfecto). Un metal recubierto sin daño generalmente tiene una alta impedancia. El circuito equivalente junto con el diagrama de Nyquist (incluye la resistencia de la solución electrolítica) es mostrado en la Figura 18:



Figura 18. Espectro en diagrama de Nyquist de un recubrimiento perfecto, donde no hay transferencia de carga. (Ideal).

Circuito Randles. Es un circuito eléctrico equivalente de una reacción electroquímica simple (Figura 19).



Figura 19. Circuito de Randles

En este circuito, la Rct se encuentra en serie con la impedancia de Warbug.. El siguiente diagrama de Nyquist, es una representación más real, en una reacción donde es un proceso de transferencia de carga. Incluye resistencia a la solución, capacitancia de la doble capa y resistencia a la transferencia de carga o polarización.



Figura 20. Componentes Real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total (Z), para un circuito en paralelo resistencia (R) –Capacitancia (C) que considera la resistencia de la solución (R_{sol}) a diferentes frecuencias.

Mixto: Transferencia de Carga y Difusión. En el siguiente diagrama aparece la región controlada por transferencia de carga (semicírculo), como la región controlada por difusión (región lineal), Figura 21. En este caso, RCT puede ser calculada extrapolando los puntos experimentales sobre el semicírculo hasta la intersección con el eje Z'.



Figura 21. Representación de un modelo mixto, en diagrama de Nyquist.

En un sistema real, dentro de un rango realista de frecuencias (Ej, de 0.01 a 10^4 Hz), puede mostrar solo la región controlada por transferencia de carga o la región controlada por difusión. En la siguiente figura se muestra la impedancia obtenida para un electrodo de acero inoxidable (316) inmerso en un electrolito de CuSO₄ – H₂SO₄ a 65° C, donde se puede observar claramente la parte lineal, correspondiente al proceso de difusión, no el semicírculo a altas frecuencias (Figura 22).



Figura 22. Diagrama de impedancia de un acero 316, en CuSO₄ – H₂SO₄ a 65 C.

Una de las aplicaciones de EIS se ha empleado en el estudio de mecanismo de inhibición de corrosión. Los cambios rápidos de Rp debido al decrecimiento de la velocidad de corrosión y la capacitancia del electrodo debido a la adsorción de las moléculas del inhibidor, puede ser usado para determinar tales como la eficiencia de inhibición de corrosión, así como el grado de recubrimiento con la película del inhibidor. Los cambios en el mecanismo de corrosivo pueden ser detectados por cambios en las características en el espectro de impedancia, identificación de zonas donde el proceso es controlado por transferencia de cargas y zonas donde es controlado por difusión.

Capítulo III

Metodología

3.1. Planteamiento experimental cámara salina

Los materiales en este diseño experimental fueron seleccionados en base a la demanda del mercado; de tal manera que para cada uno de los materiales motivos de estudio de esta investigación fue seleccionado un aleación, en el caso del Aluminio (Al) fue seleccionada la aleación UNS A 960611a cuál es la más utilizada en general actualmente en la industria automotriz, en el caso del Magnesio (Mg) se utilizaron las aleaciones AZ91 por ser una de las más utilizadas en la industria Automotriz y AM60 en el caso del titanio (Ti) comercialmente puro está disponible en 5 grados diferentes, basándose en la incorporación de pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno, hierro y carbono durante los procedimientos de purificación, en el caso de este estudio fue utilizado un tipo 2 y un tipo 5, los cuales nos permitieron hacer un comparativo entre ellos, además de ser los más comerciales en cuanto a venta, para ser expuestas en un ambiente simulado en la cámara salina de acuerdo a estándar (ASTM B-117), se determino una tabla de muestreo (Tabla 4), en el cual cada una de las muestras será retirada de la cámara salina en un tiempo determinado. Cada una de las probetas fue realizada por triplicado para evitar cualquier error y tener una información más confiable del comportamiento de las muestras.

3.2. Preparación de muestras para cámara salina

Las muestras fueron elaboradas de 5.08 cm de largo por 2.54 cm ancho, en el caso del espesor, esté vario debido a que las aleaciones que se analizaron son de distinta presentación comercial, en el caso del aluminio se manejo un espesor de 0.317 cm, para el magnesio 0.635 cm, mientras que para titanio el espesor fue 0.317 cm, en las 5 aleaciones

se realizaron los cortes en frío mediante una sierra banda, posteriormente se realizo una limpieza superficial para eliminar rebabas y filos con una lija burda y un cepillo de alambre de acero inoxidable, además antes del pesaje de cada una de las muestras y colocarse en exposición se realizo una limpieza con alcohol en cada una de las muestras para eliminar cualquier residuo graso u otra impureza, tomando como base para la limpieza de las muestras el ASTM G1- 03, posteriormente se seco con aire caliente. Una vez limpias cada una de las muestras se realizo la documentación gravimétrica en gramos de cada una de las muestras, con un intervalo de 5 segundos entre cada pesaje. En las figuras 23 a la 26, se muestra parte del proceso de limpieza, pesaje y montura de las muestras.



Figura 23. Muestras



Figura 25. Sujeción de piezas.



Figura 24. Pesaje y limpieza de las muestras



Figura 26. Montaje de piezas

En la Tabla 5 se puede observar el periodo de exposición en horas de cada una de las muestras, las cuales en su mayoría tuvieron un tiempo de exposición de 2880 horas (120

días), en el caso de las muestras de magnesio AZ91 estuvo limitado a 2160 horas debido a la disponibilidad del material.

Numero de muestra	Tiempo de exposición (Hrs.)	Aleación
1	720	Al 6061, AM 60, AZ91, T2, T5.
2	720	Al 6061, AM 60, AZ91, T2, T5.
3	720	Al 6061, AM 60, AZ91, T2, T5.
4	1440	Al 6061, AM 60, AZ91, T2, T5.
5	1440	Al 6061, AM 60, AZ91, T2, T5.
6	1440	Al 6061, AM 60, AZ91, T2, T5.
7	2160	Al 6061, AM 60, AZ91, T2, T5.
8	2160	Al 6061, AM 60, AZ91, T2, T5.
9	2160	Al 6061, AM 60, AZ91, T2, T5.
10	2880	Al 6061, AM 60, *, T2, T5.
11	2880	Al 6061, AM 60, *, T2, T5.
12	2880	Al 6061, AM 60, *, T2, T5.

Tabla 4. Periodos de exposición de muestras en cámara salina.

* El material para las muestras de magnesio AZ91 estuvo limitado a 2160 hrs.

Tabla 5. Pesos iniciales y tiempos de exposición de muestras para ensayos en cámara

salina

Numoro do	Tiempo	Peso inicial Gramos				
muestra	de exp. (hrs)	Al6061	AM60	AZ91	T2	Т5
1	720	7.6267	13.8686	12.7824	18.5187	17.6714
2	720	7.6178	12.9624	13.9014	18.6001	18.6428
3	720	7.0951	12.758	14.0278	19.4709	17.7086
4	1440	7.6001	13.1588	13.988	18.7068	18.3323
5	1440	7.6005	12.791	14.1061	19.2436	17.6013
6	1440	7.56	13.7637	13.7729	18.7476	16.9582
7	2160	7.5655	13.4631	13.8207	16.6628	17.924
8	2160	7.5986	13.0281	13.9323	18.3177	17.0475
9	2160	7.6084	12.7463	14.0882	18.4888	17.7548
10	2880	7.5804	6.7641		18.5985	18.0593
11	2880	7.5696	7.0047		19.0261	18.0987
12	2880	7.594	6.5095		17.4683	18.4657

En los pesos iniciales en el caso del aluminio se ve una tendencia homogénea en las muestras, mientras que en el caso de las muestras de magnesio AM60 las ultimas 3 lecturas de las piezas son valores por debajo del resto esto debido a la presentación del material, ya que son de la mitad del espesor de las primeras 9 muestras.

3.3. Condiciones experimentales

Las muestras fueron expuestas dentro de la cámara salina el 10 de febrero a las 7:30 horas, a una temperatura de 36.6 grados centígrados. Durante el experimento se preparo solución salina periódicamente para mantener la cámara en condiciones homogéneas.



Figura 27. Cámara salina

Metodologia experimental para cámara salina



3.4 Planteamiento experimental en sistemas de enfriamiento

Se realizaron experimentos a temperaturas de 88 °C (190 °F) para simular las condiciones en las que algún elemento como el radiador o elemento mecánico se desarrolla en un automóvil alrededor de un elemento líquido, con esto se evalúo su deterioro en dicho ambiente. Para el experimento se utilizaron una aleación de Aluminio UNS A 96061, Magnesio AM 60 y titanio grado T2 y T5 por ser las más comerciales en el mercado local. El experimento se realizo tomando como base el ASTM D 1384 (Standard Test Method for Corrosion Test for Engine Coolants in Glassware), en el cual se utilizaron 4 contenedores de vidrio con capacidad de un litro, los cuales se rellenaron de 4 sustancia diferentes: etilen glicol 30%, etilen glicol 30% y Sales, agua garrafón y Sales.



Metodología experimental en sistemas de enfriamiento

3.5. Preparación de muestras

Las muestras fueron fabricadas de acuerdo al ASTM D 1384, con dimensiones de 5.08 por 2.54 cm , en el caso del espesor vario debido a que las aleaciones que se analizaron el espesor varia en la presentación en que se comercializa cada una de ellas, en el caso del aluminio se manejo un espesor de 0.317 cm, en el caso del magnesio el espesor fue de 0.635 cm, mientras que en el titanio fue de 0.317 cm, en las 5 aleaciones se realizaron los cortes en frío mediante una sierra banda, posteriormente se realizo una limpieza superficial

para eliminar rebabas y filos con una lija burda y un cepillo de alambre de acero inoxidable, además antes del pesaje de cada una de las muestras y colocarse en exposición se realizo una limpieza con alcohol en cada una de las muestras para eliminar cualquier residuo graso u otra impureza, tomando como base para la limpieza de las muestras el ASTM G1- 03, posteriormente se seco con aire caliente. Una vez limpias cada una de las muestras se realizo la documentación gravimétrica en gramos. En la tabla 6 se enlistan los valores iniciales de cada una de las muestras.

Aleación	Etilen Glicol 30%	Agua Garrafón	Etilen Glicol 30% y Sales	Sales
Al 6061	7.4716	7.3903	7.4884	7.2919
AM60	6.6053	6.6817	6.5003	6.6556
T5	18.9451	18.1931	17.6161	18.758
T2	18.0966	17.9553	17.6834	18.079

Tabla 6. Pesos iniciales en gramos de experimento de sistemas de enfriamiento.

3.6. Condiciones experimentales

Posterior al pesaje de las muestras se adecuo un circuito de temperatura controlada en el cual cada uno de los 4 contenedores se mantendrían a una temperatura constante de 88 °C (190 °F), cada uno de estos contenedores con diferente sustancia y una muestra de Aluminio 6061, Magnesio AM60, Titanio grado 2, Titanio grado 5 totalmente sumergido en cada una de las sustancias, el arreglo utilizado en cada uno de los 4 contenedores se puede apreciar en la figura 28.



Figura 28. Diagrama del arreglo experimental

Una vez montadas todas las muestras, se arranco el sistema precalentado para iniciar el experimento por un intervalo de 336 horas, en la figura 29 se puede observar el sistema completo en condiciones de prueba.



Figura 29. Arreglo para pruebas de corrosión en altas temperaturas.

3.7. Pruebas de inmersión en agua de mar

La corrosión de los metales deteriora numerosas estructuras en la industria de transportes, química, construcción, agua, electricidad, etc. Se estima un gasto del 3,5% del Producto Interno Bruto de USA por eventos de corrosión. La resistencia a la corrosión del aluminio y sus aleaciones, se pone a prueba en medios salinos, incluyendo agua de mar. Los ensayos estandarizados de aluminio se clasifican en dos categorías: inmersión por pérdida de peso, y los ensayos electroquímicos. Puesto que el aluminio tiene una adecuada resistencia a la corrosión y buenas propiedades mecánicas, se está utilizando más y más como material de construcción en usos industriales, residenciales, de transporte y marítimos. Su bajo costo, buena maquinabilidad, buena conductividad térmica y eléctrica, y carencia de toxicidad, lo hacen atractivo. El comportamiento electroquímico de la corrosión en aleaciones de aluminio UNS A 97075 y UNS A 95052 fue investigado por la exposición de especímenes en agua de mar en ambiente controlado de dos puertos: Ensenada, en el Océano Pacífico, en

México y en Ashdod, en el mar Mediterráneo, Israel. Esta aleación es utilizada en la construcción de navíos militares, y yates; en aplicaciones marinas, transporte terrestre e intercambiadores de calor en la industria de desalación. Los experimentos fueron en base a los estándares ASTM G 1, G 4, G 31 y G 52.

Metodología



3.8. Pruebas de Corrosión

Pruebas electroquímicas y gravimétricas de corrosión en A 95052 se llevaron a cabo en dos entornos: exposición en dos puertos: Ensenada, en el Océano Pacífico, Estado de Baja California, México y Ashdod, en el Mar Mediterráneo, al sur de Israel, y las pruebas de laboratorio, en el Centro de Investigación de Corrosión, Sami Shamoon Collage, Israel y en el Laboratorio de Materiales y Corrosión, Universidad Autónoma de Baja California, México, bajo condiciones de flujo y sin flujo en agua de mar traída de los puertos mencionados. Los cupones de prueba fueron fabricadas con lámina de Al A 95052 y A 97075 de diferentes dimensiones según los sitios de exposición, y sus superficies limpiados y probados en las condiciones en las que se recibió el material. En las mediciones de corrosión gravimétricas, las muestras fueron limpiadas, pesadas, expuestas al agua de mar, limpiadas de productos de corrosión y vueltas a pesar para determinar su pérdida de peso. Estas pruebas se llevaron a cabo en conformidad con las prácticas recomendadas en las normas ASTM G 1, G 4 y G 31. Las curvas de polarización se muestran como una relación de la densidad potencial de electrodo de corriente.

3.9. Materiales y métodos.

Las dimensiones de las muestras de geometría rectangular son, 5.08 x 2.54 x .318 cm, las cuales fueron fabricadas de Aluminio aleación UNS A 95052. Dos celdas electroquímicas con arreglo de tres electrodos fueron utilizadas para realizar los estudios electroquímicos, en los cuales un electrodo de calomelanos saturado se utilizo de referencia y de grafito como contra electrodo (en las Figuras 30 y 31, se observan los arreglos típicos de 3

electrodos utilizados), los barridos de potencial se realizaron a 10 mV/s, en un rango de - 500 a 1000 mV Vs ECS. Como electrolito en las celdas fue utilizada agua de mar del puerto de Ashdod, Israel y de Ensenada, México. Una de las celdas fue acondicionada para mantener un flujo constante de agua, mientras que el otro se realizo en condiciones estáticas (sin flujo de agua). Para realizar las lecturas se establecieron los siguientes periodos de tiempo: 0 horas, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 y 24 horas.



Figura 30. Arreglo electroquímico de 3 electrodos utilizado en Beersheba, Israel.



Figura 31. Arreglo electroquímico de 3 electrodos utilizado en Mexicali, México.

3.10. Análisis de superficies por microscopia electrónica de barrido (SEM) y electrones dispersados de rayos X (EDX)

La superficie de los cupones y electrodos de ensayo se examinaron después de terminados los experimentos de corrosión, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para observar las condiciones finales de la morfología de la superficie y por espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) para conocer de su composición química mediante el análisis elemental.

Capítulo IV

Resultados

y Discusiones

4.1 Levantamiento de muestras de cámara salina

La exposición de las muestras en la cámara salina se dio en base a la tabla de exposición (Tabla 5) de la misma forma que la colección de muestras, posterior la limpieza de cada una de las muestras una vez retiradas de la cámara salina se realizo de acuerdo al estándar ASTM G1 -03, mientras que los análisis posteriores se realizaron en el microscopio de superficies, evaluación de resultados por gravimetría, y se documentaron de los resultados. En las Figuras 32 y 33 se pueden observar las condiciones generales en las que se sacaron las primeras muestras expuestas a un tiempo de 720 horas, en las cuales el magnesio fue el más afectado con una gran cantidad de productos de corrosión y presencia de sal sobre la superficie del metal.



Figura 32. Levantamiento de primeras muestras.



Figura 33. Muestras de magnesio expuestas

En la Figura 34, se puede observar producto de corrosión en la muestras de Titanio grado 2, las cuales posteriores al análisis se concluyo que son restos del metal de la sierra de corte en frío, ya que respondió al estimulo magnético.

En la Figura 35, se puede observar a detalle los ataques de corrosión localizada (corrosión por picaduras) evidentes en la superficie de las muestras de magnesio AZ91 aun en las muestras sin remover los cuales fueron muy evidentes en ambas aleaciones de magnesio.



Figura 34. Corrosión en muestras de aluminio



Figura 35. Corrosión en muestras de magnesio
En la Figura 36 se puede observar inicios de corrosión la cual se concluyeron fueron restos de material de la cierra con la cual se realizaron los cortes en frío, como se observa con en la periferia del corte. En la Figura 37 que muestra en este caso titanio grado 5 se puede ver un ligero ataque de corrosión localizada (corrosión por picadura).



Figura 36. Corrosión en muestras de T2



Figura 37. Corrosión en muestras de T5

Durante todo el experimento las muestras de magnesio en ambas aleaciones AZ91 y AM60 las superficies mostraron un proceso corrosivo muy activo y altas incrustaciones de sal en la superficie del mismo lo que ayuda al proceso a ser mucho más acelerado.

En la Tabla 6 se muestra la pérdida de peso de las muestras de Aluminio 6061, se observa un incremento en la pérdida de peso de las muestras lo cual significa que el material tienen un proceso activo a través del tiempo, aun así cuando la muestra 6 correspondiente a las 1440 horas muestra una mayor pérdida comparable con las muestras de 2880 horas de exposición, la tendencia es exponencial a través del tiempo.

Numero	Tiempo de	Peso en gramos Al 6061		
de muestra	exp. (hrs.)			Diferencia
1	720	7.6267	7.6208	0.0059
2	720	7.6178	7.6123	0.0055
3	720	7.0951	7.0903	0.0048
4	1440	7.6001	7.5605	0.0396
5	1440	7.6005	7.5688	0.0317
6	1440	7.56	7.3465	0.2135
7	2160	7.5655	7.4025	0.1630
8	2160	7.5986	7.4843	0.1143
9	2160	7.6084	7.4130	0.1954
10	2880	7.5804	7.3528	0.2276
11	2880	7.5696	7.2780	0.2916
12	2880	7.594	7.3930	0.2010
Promedio de perdida				0.1245

Tabla 6. Resultados de pérdida de peso en cámara salina de Aluminio 6061.

En la Tabla 7 se observa los pesos iniciales y finales de las muestras de magnesio AM60, así como la pérdida de peso al final del tiempo de exposición, así como en el caso del aluminio en el magnesio la pérdida de peso es exponencial, va en aumento conforme la exposición es mayor; sin embargo en el caso del magnesio este proceso es más agresivo ya que la pérdida de peso es mucho mayor.

Numero	Tiempo de	Peso en gramos AM60		60
de muestra	exp. (hrs.)			Diferencia
1	720	13.8686	13.4307	0.4379
2	720	12.9624	12.3780	0.5844
3	720	12.758	11.5353	1.2227
4	1440	13.1588	12.3369	0.8219
5	1440	12.791	11.9231	0.8679
6	1440	13.7637	12.5600	1.2037
7	2160	13.4631	13.3794	0.0837
8	2160	13.0281	12.1095	0.9186
9	2160	12.7463	11.6456	1.1007
10	2880	6.7641	5.6610	1.1031
11	2880	7.0047	5.8838	1.1209
12	2880	6.5095	5.1215	1.3880
Promedio de perdida				0.9045

Tabla 7. Resultados de pérdida de peso en cámara salina de Magnesio AM60.

En la Tabla 8 se muestran los promedios de pérdida de peso para la aleación AZ91 de magnesio, si comparamos la pérdida de peso en las aleaciones de magnesio en el caso de AM60, la pérdida es mucho más evidente en la aleación AM60; lo cual demuestra un proceso más activo en el caso de la aleación AM60 y una resistencia a la corrosión mucho menor que la aleación AZ91.

Numero	Tiempo de	Peso en gramos AZ91		
de muestra	exp. (hrs)			Diferencia
1	720	12.7824	12.1447	0.6377
2	720	13.9014	13.5464	0.3550
3	720	14.0278	13.5552	0.4726
4	1440	13.988	13.6162	0.3718
5	1440	14.1061	13.7118	0.3943
6	1440	13.7729	13.2894	0.4835
7	2160	13.8207	12.9410	0.8797
8	2160	13.9323	13.0082	0.9241
9	2160	14.0882	13.0760	1.0122
10	2880		0.0000	
11	2880		0.0000	
12	2880		0.0000	
Promedio de perdida				0.6145

Tabla 8. Resultados de pérdida de peso en cámara salina de Magnesio AZ91.

En la Tabla 9 se apreciar los valores promedio de los pesos de las muestra de titanio grado 2, con valores promedio de pérdida de todo el proceso de .0686 gramos por pieza, los cuales comparados con las aleaciones de aluminio y magnesio son menores.

Numero	Tiempo de	Peso en gramos T2		
de muestra	exp. (hrs)	<u> </u>		Diferencia
1	720	18.5187	18.5182	0.0005
2	720	18.6001	18.5976	0.0025
3	720	19.4709	19.4700	0.0009
4	1440	18.7068	18.6323	0.0745
5	1440	19.2436	19.2128	0.0308
6	1440	18.7476	18.6942	0.0534
7	2160	16.6628	16.5656	0.0972
8	2160	18.3177	18.2304	0.0873
9	2160	18.4888	18.3727	0.1161
10	2880	18.5985	18.4770	0.1215
11	2880	19.0261	18.9078	0.1183
12	2880	17.4683	17.3486	0.1197
Promedio de perdida				0.0686

Tabla 9. Resultados de pérdida de peso en cámara salina de Titanio T2.

En la Tabla 10, se enlistan los pesos iniciales y finales de las muestras de titanio grado 5 así como la diferencia de pérdida de peso. Comparando estos resultados con la tabla 6 de titanio grado 2, el proceso es menos activo en el grado 5 que en el grado 2 sin embargo ambas aleaciones muestran perdidas de peso muy similares.

Numero	Tiempo de	Peso en gramos T5		
de muestra	exp. (hrs)			Diferencia
1	720	17.6714	17.6668	0.0046
2	720	18.6428	18.6427	0.0001
3	720	17.7086	17.7082	0.0004
4	1440	18.3323	18.3086	0.0237
5	1440	17.6013	17.5868	0.0145
6	1440	16.9582	16.9355	0.0227
7	2160	17.924	17.8908	0.0332
8	2160	17.0475	16.9790	0.0685
9	2160	17.7548	17.6563	0.0985
10	2880	18.0593	17.9563	0.1030
11	2880	18.0987	17.9754	0.1233
12	2880	18.4657	18.3414	0.1243
Promedio de perdida				0.0514

Tabla 10. Resultados de pérdida de peso en cámara salina de Titanio T5.

4.2. Levantamiento de muestras del sistema de enfriamiento etilenglicol agua.

Trascurridas las 336 horas se realizo el levantamiento da cada una de las muestras en los diferentes contenedores, se realizo un análisis visual mediante microscopio de cada una de las muestras; en el caso de las muestras en Etilen Glicol 30% se observa lo siguiente: La muestra de aluminio 6061 muestro un color opaco con algunos rastros de corrosión localizada en la superficie (corrosión por picaduras). La muestra de magnesio AM60 se observo una coloración obscura con coloraciones plata, indicando un ataque por picadura. La muestra de titanio grado 2 salió sin cambios aparentes, mientras que el grado 5 de igual forma no sufrió cambio alguno.

Las muestras de aluminio 6061 sumergidas en agua de garrafón mostraron una coloración marrón en la cual denotaban una mayor cantidad de ataques por picadura en la superficie del metal. En el caso de la muestra de magnesio AM60 se mostraba una coloración obscura en su totalidad sin cambios aparentes. En el caso del titanio grado 2 y grado 5 no sufrieron daños aparentes.

En la muestra de aluminio 6061 depositada en etilen glicol y sales se denotaban picaduras por todo el contorno del metal, mientras que en la muestra de sale son se mostró cambio alguno, en el caso del titanio grado 2 y grado 5 salieron sin cambios aparentes.

En el caso de la muestra de aluminio 6061 en sales la muestra presento un color marrón sobre toda la superficie, la muestra de magnesio AM60 una de las caras presento amplias zonas afectadas por picaduras mientras que la otra cara se presenta sin cambio aparente, debido a esto se prestó atención especial a esta muestra lo que se descubrió es que la cara más afectaba estaba orientada hacia el flujo de oxigeno del arreglo, esto demuestra que en el caso del magnesio en sales en presencia de oxigeno se presenta un proceso corrosivo acelerado. En el caso de las muestras de Titania grado 2 y grado 5 solo se percibió una pérdida de brillo. Posterior al análisis visual las muestras fueron sometidas a una limpieza con cepillo y agua para eliminar excesos e impurezas en el metal y se pesaron nuevamente.

En las Tablas 11 a la 14, siguientes se muestran los pesajes iniciales y finales de cada uno de los arreglos en diferentes sustancias así como la diferencia entre los pesos iniciales y finales.

Etilen Glicol 30%				
Aleación	Peso Inicial	Peso Final	Perdida en Gramos	
Al 6061	7.4716	7.4659	0.0057	
AM60	6.6053	6.604	0.0013	
T5	18.9451	18.9438	0.0013	
T2	18.0966	18.0964	0.0002	

Tabla 11. Resultados de pérdida de peso de muestras en Etilen Glicol 30%

 Tabla 12. Resultados de pérdida de peso de muestras en agua de garrafón.

Agua Garrafón				
Aleación	Peso Inicial	Peso Final	Perdida en Gramos	
Al 6061	7.3903	7.388	0.0023	
AM60	6.6817	6.6301	0.0516	
T5	18.1931	18.1922	0.0009	
T2	17.9553	17.955	0.0003	

Tabla 13. Resultados de pérdida de peso de muestras en Etilen glicol 30% y sales.

Etilen Glicol 30% y Sales				
Aleación	Peso Inicial	Peso Final	Perdida en Gramos	
Al 6061	7.4884	7.4853	0.0031	
AM60	6.5003	6.4973	0.003	
T5	17.6161	17.6138	0.0023	
T2	17.6834	17.6812	0.0022	

Sales				
Aleación	Peso Inicial	Peso Final	Perdida en Gramos	
Al 6061	7.2919	7.2911	0.0008	
AM60	6.6556	6.6547	0.0009	
T5	18.758	18.7578	0.0002	
T2	18.079	18.0787	0.0003	

Tabla 14. Resultados de pérdida de peso de muestras en Sales.

En el caso de la tabla 11 el aluminio es el metal más afectado dado que es el que presenta una pérdida de peso mayor con 0.0057 gramos, las aleaciones de magnesio AM60 y titanio grado 5 presentan perdidas iguales de 0.0013 gramos, mientras que la muestra de titanio grado 2 es la menos afectada con .0002 gramos.

En la tabla 12 en las muestras sometidas a agua de garrafón la más afectada es la de magnesio AM60 la cual presenta mayor pérdida de peso. En las muestras expuestas en Etilen Glicol 30% y Sales las cuatro muestras muestran valores similares de perdida, en el caso del Aluminio 6061 y AM60 ambas muestras tienen una pérdida de .0031 gramos, en el caso del titanio tanto el grado 2 como el 5 las muestras tienen una pérdida de 0.0022 gramos. En la tabla 13 la cual se enlistan los valores de pérdida en sales los cuales presentan valores menores en comparación con el resto de las condiciones enlistadas en las Tablas 11 a 13.

4.3. Resultados ensayos electroquímicos

4.3.1. Resultados Puerto de Ensenada.

A continuación se muestran las graficas de polarización obtenidas de los barridos de potencial en los circuitos establecidos en Mexicali, México (Figuras 38 y 39).



Figura 38. Curvas de polarización con flujo de agua de mar del puerto de Ensenada, México.

En la Figura 38 se observa el potencial que decrece después de 4 horas de exposición sin circulación; 24 horas después aumentar considerablemente en comparación con las primeras lecturas, lo que significa que el proceso de corrosión es considerable dentro de las primeras horas, ya que la capa pasiva de óxido formada después de varias horas de exposición es menos densa.

La circulación en el circuito ayuda a reducir la intensidad de corrosión, por el suministro ininterrumpido de oxígeno disuelto, lo que mantiene la capa de óxido, y la imposibilidad de concentración de cloruros en la superficie pasiva, ya que están en circulación. Durante todo el ensayo, el pH se mantuvo estable, alrededor de 8.1, el pH regular del agua de mar.



Figura 39. Curvas de polarización sin flujo de agua de mar del puerto de Ensenada,

México.

En cuanto a los especímenes bajo condiciones sin flujo, se observa un activo proceso de corrosión (Fig. 39). Inicialmente a las 0,25 horas se forma una película de corrosión, muestra gran resistencia en un rango de 300 a 400 mV; la corriente es estable, sin embargo, más tarde un comportamiento muy similar se reactiva. A las 3 horas un comportamiento pasivo es observado. A las 24 horas el potencial de corrosión es más anódico; una película de productos de corrosión se forma, y un intenso proceso de corrosión por picadura se produce.

En los especímenes bajo condiciones de flujo, la corriente tiene valores de un orden de magnitud por debajo de la prueba estática (sin flujo), el proceso está activo, pero con menor velocidad de corrosión.

En ambos circuitos el comportamiento es estable, sin embargo en el circuito con flujo el comportamiento es más estable. En ambos circuitos la zona anódica y catódica está entre - 0.5 a -1.0 V.

4.3.2. Polarización potencio dinámica electroquímica en agua de mar.

El potencial de circuito abierto (OCP) de A 95052 y otras aleaciones de aluminio, medido en agua de mar Vs. SCE se muestran en la Tabla 15. Estos potenciales negativos indican su actividad a la corrosión, incluso si están protegidos por una película fina de óxido. En la serie galvánica en flujo de agua de mar, las aleaciones de aluminio incluyendo la serie 5052 se sitúan en el extremo activo, en el extremo anódico con un amplio rango con valores de: -1,0 a -1,2 V. Otras aleaciones exhiben valores en un rango de -0.68 to -1.2 V.

Condición, Agua de Mar	Rango Potencial, (V)
Ensenada Sin flujo	- 0.8 a -1.2
Ensenada, flujo	- 0.8 a -1.2
Ashdod, flujo	- 0.9 a -1.0
Ashdod, Sin flujo	- 0.8 a -1.0

Tabla 15. Potencial de circuito abierto de UNS A 95052 en agua de mar.

Las curvas de polarización anódicas y catódicas mostradas en las Figuras 38 y 39 son típicas de un metal activo. El funcionamiento del potencial comienza en el potencial Ecorr con una velocidad de corrosión de 10mV/s, en la dirección noble. En un potencial más

noble una línea cuasi-vertical recta aparece un pequeño cambio en la densidad de corriente que indica cierto grado de pasividad, particularmente bajo condiciones de flujo con una fuente abundante in interrumpida de oxígeno disuelto. No hay diferencia significativa en el potencial de la aleación de A 5052 bajo condiciones sin flujo y de flujo en ambos tipos de agua de mar utilizada. Por una parte, bajo condiciones de flujo la circulación del agua previene la acumulación y la absorción de los iones de Cl- en la superficie de la aleación. Los diagramas obtenidos en el agua de mar de Ensenada y de Ashdod son muy similares. Un comportamiento similar se observa en el potencial y los diagramas de densidad de corriente en investigaciones de las aleaciones de Aluminio: A 6065 en NaCl de 0.1 M demuestra Ecorr de -0.70V y A 5083 en 3.5% NaCl alcanza valores de Ecorr de -0.90 a -1.2 V. Estos valores se comparan en la Tabla 16 se muestran su tendencia a la corrosión y hacen alusión al factor predominante de la corrosión, para las aleaciones Al-Magnesio en agua salina es el oxigeno disuelto y no las diversas fuentes de agua de mar o las condiciones de prueba: con o sin flujo. Durante las pruebas el pH del agua de mar fue estable, alrededor de 8.1.

Aleación	Solución de prueba	Rangos potencial, (V)
5052	Agua de mar Ensenada	- 0.8 a -1.2
5052	Agua de mar Ashdod	- 0.9 a -1.0
3003	Agua de mar con flujo	- 0.79
Aleación Al	Agua de mar con flujo	-0.80 a -1.0
5083	3.5 % NaCl	-0.75 a -1.0
5083	3.5 % NaCl	-0.90 a -1.2
5083	3.5% NaCl	-0.72
6061	0.1 M NaCl	-0.70
6016	0.1 M NaCl	-0.60
6060	0.1 M NaCl	-0.68

Tabla 16. Ecorr de las aleaciones de aluminio.

4.3.3. Resultados del Puerto de Ashdod.

En la Figura 40 se muestran los datos de los potenciales obtenidos para las muestras de aluminio UNS A 95052 en un circuito con flujo de agua, en Bersheba, Israel, en agua del puerto de Ashdod.



Figura 40. Curvas de polarización con flujo de agua de mar del Puerto de Ashdod, Israel.

4.3.4. Espectroscopia electroquímica de impedancia.

En la Figura 41 dos semicírculos aparecen en el tiempo inicial, correspondiendo a dos procesos de la transferencia de carga. El primer corresponde a la corrosión en la superficie de metal y el segundo a la corrosión a través de los poros en la capa de productos de corrosión, y posteriormente sigue un proceso de difusión. Este comportamiento se repite en los diagramas de 0.5, 1.0 y 4.0 h, con un semicírculo de

la transferencia de la carga y entonces un proceso de difusión con la capa porosa de productos de corrosión. En 24 h aparece un proceso activo de la corrosión; el metal corroe, expresado por un semicírculo controlado por transferencia de carga.

En la grafica de Nyquist de, se observa como se inicia con un proceso de transferencia de carga muy corto el cual se puede observar el semicírculo inicial, posteriormente una etapa de difusión es observada en la línea recta exponencial la cual sugiere una pasivación temporal del material, debido a que posteriormente se retoma el comportamiento activo del material, debido al rompimiento de la película de oxido formada tras las primeras etapas. Al final aparece una pasivación del metal indicada por la línea recta en la grafica. A las 0,5 horas: se observa un comportamiento pasivo del material, indicando una protección, debido a que durante el proceso no se observa ninguna interrupción por pasivación o reactivación. A la 1 hora se observa un comportamiento mixto donde se combina transferencia de carga y difusión, indica una resistencia a la transferencia de carga en la línea recta de la grafica. A las 4 horas se observa un proceso de difusión mas prolongado; el semicírculo inicial. A las 24 horas presenta una alta resistencia a la polarización, indicando el mejor comportamiento de todas las graficas.



Figura 41. Grafica de Nyquist bajo condiciones de flujo de agua de mar de Ashdod, Israel.

4.3.5. Resultados de UNS A 97075 del puerto de Ashdod.

En las figuras 42 y 43, se pueden observar las curvas de polarización como resultado de los experimentos en las celdas electroquímicas con y sin flujo de agua utilizando UNS A 97075.



Figura 42. Graficas de polarización para UNS A 97075 en agua de mar de Ashdod bajo



condiciones sin flujo.

Figura. 43. Graficas de polarización para UNS A 97075 en agua de mar de Ashdod bajo condiciones con flujo.

En las graficas de polarización de los resultados en los arreglos realizados en Ashdod se observa que todas las curvas comienzan con un potencial de reposo en la región activa y la corriente de corrosión baja. En ambos circuitos en los resultados mostrados en las graficas generadas en agua de Ashdod el comportamiento es estable, sin embargo en el circuito con flujo el comportamiento es más estable. En ambos circuitos la zona anódica y catódica está entre -0.5 a -1.0 voltios.

Los dos elementos con mayor concentración en la película son Al y O, que forma la capa de Al₂O₃. Otros elementos son Mg, el elemento de aleación y Cl-resto del agua de mar. Agrietado productos de corrosión y se observan algunas fosas en la superficie de la aleación. La corrosión por picaduras es intensificada por la acumulación de iones hidroxilo (OH-) en el interior de boxes, con una solución más alcalina.

4.4. Resultados SEM y EDX de UNS 95052.

La superficie de los cupones de ensayo se examinaron después de la exposición al agua de mar por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), para observar las condiciones finales de la superficie y por espectroscopia de energía dispersiva (EDX), para su análisis elemental (Figuras 44 y 45), que ilustra corrosión localizada (por picadura).

A las 24 horas de pruebas las placas utilizadas para los ensayos bajo condiciones de flujo y sin flujo, fueron analizadas bajo SEM/EDX.



Figura 44. Resultados de SEM de muestras bajo condiciones de flujo.

En los estudios realizados mediante análisis SEM realizadas en muestras bajo flujo se observa la presencia de corrosión por picaduras en etapa inicial.



Figura 45. Resultados de SEM de muestras bajo condiciones sin flujo.

En los resultados del SEM, se observa una mayor intensidad de corrosión en las muestras sin flujo de agua, confirmando los resultados de en las curvas de polarización donde la concentración de cloruros acelera el proceso de corrosión. En ambas muestras la corrosión es más intensa en las muestras sin flujo de agua. En las siguientes Figuras (46-) se muestra el análisis químico elemental por EDX.



Figura 46. Resultados de EDX de las muestras bajo condiciones de flujo.

 Tabla 17. Análisis químico EDX de las muestras bajo condiciones de flujo.

Elemento	Wt%	At%
C K	14.46	21.32
O K	50.16	55.53
NaK	03.24	02.50
MgK	01.24	00.90
AlK	26.79	17.58
S K	02.12	01.17
ClK	01.99	00.99



Figura 47. Resultados de EDX de las muestras bajo condiciones de flujo.

Elemento	Wt%	At%
C K	12.76	19.48
O K	43.56	49.93
NaK	11.20	08.93
MgK	01.92	01.45
AlK	26.07	17.72
S K	03.07	01.76
ClK	01.43	00.74



Figura 48. Resultados de EDX de las muestras bajo condiciones sin flujo.

 Tabla 19. Análisis químico EDX de las muestras bajo condiciones sin flujo.

Elemento	Wt%	At%
C K	13.93	21.25
O K	41.95	48.02
NaK	07.91	06.30
MgK	09.13	06.88
AlK	19.68	13.36
SiK	00.65	00.42
S K	05.08	02.90
CIK	01.67	00.86



Figura 49. Resultados de EDX de las muestras bajo condiciones sin flujo.

 Tabla 20. Análisis químico EDX de las muestras bajo condiciones sin flujo.

Elemento	Wt%	At%
C K	15.14	23.81
O K	33.52	39.59
NaK	05.99	04.92
MgK	07.62	05.92
AlK	31.75	22.23
SiK	00.60	00.41
S K	04.32	02.55
ClK	01.06	00.57

La Tabla 21, presenta los resultados de las pruebas de inmersión sin protección a la corrosión de A 5052 a partir de mediciones de pérdida de masa y expresada en mm / año, de acuerdo con la práctica recomendada en la norma ASTM G 31. Las velocidades de corrosión (CR) en agua de mar sin flujo son mayores que los obtenidos en flujo de agua de mar donde la película de protección Al₂O₃ prevalece. El CR se determinó después de 24 horas de exposición al agua de mar a 25 ° C. La velocidad de corrosión medida en la Marina del puerto de Ashdod es mayor que los obtenidos en condiciones de laboratorio.

Lugar	Laboratorio*	Condición	Velocidad, mm/y
Ashdod, Marina	-	Flujo	1.25 to 1.75
Ensenada	II	Sin Flujo	0.58 to 0.68
Ensenada	II	Flujo	0.11 to 0.53
Ashdod	CRC	Sin flujo	0.60 to 0.70
Ashdod	CRC	Flujo	0.24 to 0.020

Tabla 21. Velocidades de corrosión de UNS A 95052 en agua de mar.

*II: Instituto de Ingeniería, Universidad Autónoma de Baja California, México; CRC: Corrosion Research Center, Sami Shamoon College of Engineering, Israel.

Conclusiones

Conclusiones

- Las aleaciones de aluminio 6061, magnesio AM60 y AZ91, titanio grado 2 y 5 presentan un proceso activo de corrosión a través del tiempo, en los ensayos de cámara salina realizados.
- Las aleaciones de magnesio son poco resistentes a la corrosión en ambientes marinos, y los procesos de corrosión son muy evidentes y agresivos en la superficie del metal desde las 720 horas de exposición.
- Las aleaciones de titanio son muy resistentes a los procesos de corrosión después de 2880 horas de exposición en un ambiente de niebla marina controlado, siendo las aleaciones de titanio grado 5 más resistente que las de grado 2.
- La pérdida de peso resultante de los ensayos de corrosión gravimétricos en el caso de la aleación de aluminio 6061 son comparables con las aleaciones de titanio.
- Las aleaciones de Al 6061, Mg AM60, titanio grado 2 y grado 5, son susceptibles
 a la pérdida de peso en medios a altas temperaturas en agua tratada por osmosis
 inversa, lo cual demuestra un proceso activo corrosivo. Dichas aleaciones, son
 menos susceptibles a la pérdida de peso en medios que contienen otras sales, esto
 hace evidente un proceso corrosivo poco activo en soluciones acuosas al 30% de
 contenido de etilenglicol.
- Las aleaciones de titanio tanto grado 2 como grado 5 muestran valores similares de pérdida en cualquiera de las 4 diferentes soluciones utilizadas para simular sistemas de enfriamiento automotriz.

- Los resultados de esta investigación arrojaron información sobre la habilidad del magnesio para resistir corrosión en un ambiente salitroso y su fuerte dependencia del tipo de elementos con los que este aleado, ya que entre mayor es la concentración de magnesio mayo la tendencia y facilidad a oxidarse.
- En cuanto a la corrosión galvánica, el magnesio posee un potencial más activo entre los metales estructurales y en consecuencia tiene una gran tendencia a polarizarse anódicamente en soluciones salinas. Para prevenir este problema, deben tomarse las siguientes medidas: el metal a unirse no debe ser muy disímil, poseer tratamientos protectores adecuados, utilizar algún dispositivo que incremente la resistencia, o inhibir la celda galvánica químicamente. El aluminio de alta pureza (99%) es compatible galvánicamente con el magnesio, pero pequeñas cantidades de impureza (0,02%), hierro o cobre, disminuyen tal compatibilidad.
- El aluminio UNS A 95052 es resistente al agua de mar en movimiento por lo cual es utilizado para fabricar los cascos de navíos militares y civiles, transporte aéreo y aeroespacial y otras estructuras de aplicación industrial.
- Los experimentos en agua de mar con flujo demuestran la formación de una capa de oxido promovida por el oxigeno disuelto en agua de mar. Tal propiedad permite una buena resistencia a la corrosión que se incrementa cuando el aluminio es aleado con magnesio.
- El espesor de la capa de oxido depende de los elementos de aleación y el tiempo de permanencia en el agua. Para este estudio se utilizo la aleación UNS A 95052 contiene 97.2% Al, 2.5% Mg, 0.25% Cr y otros elementos; siendo esta la aleación de la serie cinco mil de la familia del aluminio más rica en magnesio. Ya que el

magnesio en presencia de oxigeno disuelto en agua no tiene un efecto significativo con respecto a la corrosión.

- La aleación UNS A 95052 de aluminio presenta una mayor resistencia a la corrosión en agua de mar en movimiento que en estado estático, como lo demuestran las mediciones en el agua de mar bajo condiciones de flujo.
- La aleación A 95052 presenta las características necesarias para resistir un ambiente marino con un recubrimiento adecuado, ayudará a la disminución de peso, ahorro de combustible y aumento de velocidad de los vehículos marinos.
- En los análisis de EDX se puede observar una alta concentración de oxigeno lo que permite comprobar que ayuda a la protección del material. Esta afinidad por el oxígeno del Al es la responsable por su gran estabilidad y resistencia a la corrosión.

Referencias

- A Comparison Study of Stress Corrosion Crack Growth Rates for AA7xxx Alloys as a Function of Bulk Aqueous Chloride Concentrations. B. J. Conolly, M.G. Koul and A.L. Moran. Vol. 61, No 10 October 2005. The Journal of science and engineering corrosión.
- Introduction to Metallurgical Influenced Corrosion. G. S. Frankel, the Ohio State University. ASM HAND BOOK Volume 13 Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ISBN: 0-87170-705-5. ASM International, 2003.
- Corrosion and Prediction and Prevention in Motor Vehicles, First published in 1988 by Ellois Horwood Limited.
- Corrosion of Brazed joints, M.M. McDonald, Rockwell International. Articulo
- M.G Fontana and N.D. Greene, Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1978.
- Corrosion in the Automotive Industry, Article.
- Guía Sobre Protección Anticorrosiva en la Industria Automotriz, M. Elizabeth M. Almeida, Proota
- ASTM Volumen 03.02 Metallic Corrosión
- Introduction to Metallurgical Influenced Corrosion. G. S. Frankel, the Ohio State University. ASM HAND BOOK Volume 13A Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. ISBN: 0-87170-705-5. ASM International, 2003
- Aluminium: Properties and Physical Metallugy, ASM Publication, J.E. Hatch, ed.
- ASM specialty Handbook Magnesium and Magnesium Alloys, M. Avedesian, ed.

- Materials: Properties Handbook Titanium Alloys, R.Boyer, ed.
- Introducción A La Metalúrgica Física, Sidney H. Avner
- http://www.monografias.com/trabajos3/corrosion/corrosion.shtml 2006
- http://members.tripod.com/~lizgarcia_2/catodica.html 2006
- <u>www.Aluminium.org</u>2006
- www.steel.org 2006
- "Electroquímica," Enciclopedia Microsoft® Encarta® Online 2005 http://es.encarta.msn.com © 1997-2005 Microsoft Corporation.
- http://www.monografias.com/trabajos7/micro/micro.shtml#top
- http://www.angelfire.com/bc2/biologia/microscopia.htm
- http://www.itg.uiuc.edu/technology/atlas/
- Jones, D.A,. Priniples and prevention of corrosion, Maxwell-Macmillan International Editions 1992. pp. 49-57.
- ASM Handbook, Vol, 13: Corrosion 1987, p 583 and Vol. 13C: Corrosion Environments and Industries, 2006, S. D. Dexter: Seawater Corrosion (Materials Park, OH: ASM International)
- Laque. F.L., Marine corrosion, causes and prevention, Wiley-Interscience Publication, 1975, P-22.
- Jane. F. T., Jane's Fighting Ships, S Saundres, Ed., 2005-2006.
- S. Brown, Feasibility of replacing structural steel with aluminum alloys in shipbuilding industry, April 1999, Elvis. engr. edu.

- Roberge. P.R., Corrosion Engineering, Principles and Practice, Mc Grall- Hill, 2008, pp. 276-7, 362.
- Park. J.E., Melchers. R.E., eds., Condition assessment of aged structures, CRC/WP, 2008, pp. 92-96.
- Davis. J.R., ed., Corrosion of aluminum and aluminum alloys, ASTM International, 1999.
- Institute of Metals, Corrosion Laboratory, Israel, Personal communication.
- Schorr. M. and Valdez. B.: Corrosion of the marine infrastructure in polluted seaports, Corrosion Engineering, Science and Technology, 2006, Vol. 40 (2), 137-142.
- Schorr. M. and Valdez. B., Pollution and corrosion in marine and fluvial shipyards, XVI International Materials Research Congress, Mexico, 2007.
- Kyoto. S. et al., Electrochemical study of corrosion behavior of rare earth based chemical conversation coating in aerospace aluminum alloys, ECS Transactions, 19(29) 1150123 (2009).
- William H. Ailor Jr., Journal of Hydronautics 1969 0022-1716 vol.3 no.3 (105 114).
- Corrosion Engineering, Mars G. Fontana, McGraw-Hill, third edition.
- J.R Davis, ASM Specialty Hanbook Aluminum & Aluminum Alloys, 1993.
- <u>http://www.faeza.com.mx/productos/aluminio.asp#fundicion</u>
- ASTM G5, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements (reapproved 2004).

- L. Meites, ed., "Handbook of Analytical Chemistry", McGraw Hill, NY (1963) Sección 5.
- ASTM E70, Standard Test Method for pH of Aqueous Solutions With the Glass Electrode.
- ASTM G1, Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- ASTM G3, Standard Practice for Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing.
- Report of the Comittee on Corrosion and Protection, presided over by T.P.Hoar-Dept.of Trade and Industry. HMSO. London 1971.
- Joseph C. Benedyk, Aluminum Alloy Casting: properties, Processes, and Aplicattions, 2005.
- J:E Hatch, Aluminum: Properties and Physical Metallurgy, ASM International 1993.









$L\!X$ international nace mexican section congress

Otorga el presente

Diploma

A: Schorr Miguel, Valdez Salas Benjamin, Garcia Addis

Por haber presentado el trabajo:

ASSESSMENT OF MARINE AND FLUVIAL CORROSION OF STEEL AND ALUMINUM

Dentro del Simposio 12 NACE: Corrosión y Metalurgia Agosto 16 al 18 del 2018, Cancún, Quintana Roo.

Dr. José G. Chacón Nava Chairman

Dra. Citlalli Gaona Tiburcio Co-Chairwoman





VIII INTERNATIONAL NACE MEXICAN SECTION CONGRESS

Otorga el presente



A: Garcia Addis, Valdez Benjamin, Schorr Michael, Eliezer Amir

Por haber presentado el trabajo:

RESISTENCIA A LA CORROSION DE ALEACIONES DE ALUMINIO NAVAL EN AGUA DE MAR

Dra. Citlalli Gaona Tiburcio Co-Chairwoman Del 16 al 21 de Agosto del 2009 Cancún, Quintana Roo. Dr. José G. Chacón Nava Chairman



SOCIEDAD MEXICANA DE MATERIALES, A.C.

August 2009

MESA DIRECTIVA

DR. LUIS ENRIQUE SANSORES CUEVAS PRESIDENTE

> DR. GONZALO GONZÁLEZ VICEPRESIDENTE

> > DR. LUIS FUENTES SECRETARIO

DR. MARIA ELENA VILLAFUERTE TESORERO

> DR. CÉSAR DÍAZ VOCAL REGIÓN NORTE

DR. ROMEO DE COSS VOCAL REGIÓN SUR

DRA. MARÍA EUGENIA CONTRERAS VOCAL REGIÓN OCCIDENTE

> DR. GERARDO MARTÍNEZ VOCAL REGIÓN CENTRO

DRA. OLIVIA GRAEVE VOCAL ESTADOS UNIDOS TO WHOM IT MAY CONCERN Present

This is to state that *Addis Garcia, Amir Eliezer, Benjamin Valdez, Michael Schorr* presented the contribution:

RESISTENCIA A LA CORROSION DE ALEACIONES DE ALUMINIO NAVAL EN AGUA DE MAR

In the **NACE: Corrosion and Metallurgy** Symposium at the XVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico from August 16th to 20th, 2009.

Sincerely,

_____.

Luis Enrique Sansores Cuevas President






Corrosion of Naval Aluminum in Seawater

A. ELIEZER AND J. HADDAD, Sami Shamoon College of Engineering, Israel A. GARCIA, B. VALDEZ, AND M. SCHORR, University of Baja California, Mexico

The corrosion of naval aluminum alloy UNS A95052 was investigated by exposing specimens in seawater at two ports—Ensenada on the Pacific Ocean, Mexico, and Ashdod on the Mediterranean Sea, Israel. Corrosion rates were calculated from weight loss and electrochemical parameters were measured in laboratory simulation tests. The alloy displays adequate corrosion resistance to both seawaters.

luminum is a light metal that helps to reduce weight in all types of vehicles-aircraft, cars, trucks, railway wagons, naval vessels, and research and rescue submarinesand consequently saves fuel and reduces the cost of vehicle operation. The affinity of Al for oxygen is responsible for its great stability and its resistance to corrosion. Al exposed to air is covered with a thin impervious film of protective oxide (aluminum oxide [Al_sO_s], or alumina) with varied thicknesses (5 to 10 nm) that can also be generated by anodic oxidation in appropriate electrolytes. In addition, magnesium in the Al-Mg alloys is converted into a hard, tenacious oxide, magnesium oxide (MgO), or magnesia.¹

Al is not affected by changing climatic factors such as humidity, heat, or slight acidification of the sea by dissolution of carbon dioxide (CO_9) and other greenhouse gases. Al-made equipment (land, space, and marine) is exposed to two basic environments: water bodies, fresh or salt, and the atmosphere for buildings and aircraft at different altitudes and humidities. Its low cost, favorable machinability and weldability, propitious thermal and electrical properties, and nontoxicity make it attractive for many applications.

This work is the result of an international cooperation between the Universidad Autonoma de Baja California, Mexico and the Sami Shamoon College of Engineering, Israel.

Seawater

Seawater consists of a solution of many salts and numerous organic and inorganic particles in suspensions. Its main characteristics are salinity and chlorinity; and, from the corrosion point of view, dissolved oxygen (DO) content, which ranges from 4 to 8 mg/L depending on temperature and depth. The ocean's surface salinity is determined by the bal-

NACE International, Vol. 49, No. 9

2 MATERIALS PERFORMANCE September 2010

MATERIALS SELECTION & DESIGN

TABLE 1										
Seawater a	nd river	water ch	emical c	ompositi	ion					
Component	Na*	K*	Mg ²⁺	Ca ²⁺	CI	HCO ₃ -	SO42-	SiO ₂	EC	Salinity
Sea (g/L)	10.7	0.4	1.3	0.41	19.3	0.14	2.71	_	50 to 60	3.5%
River (mg/L)	6.3	2.3	4.1	15.0	7.8	58.4	11.2	10	2 to 5	_

ance between water lost by evaporation and gained by precipitation. The salt concentration, particularly sodium chloride (NaCl), varies from 2.0 to 3.5%, according to the sea location and the massive addition of fresh river water. For instance, in the Red Sea-an enclosed basin with high summer temperaturessalinity is 4.1%. At the Baltic Sea, however, salinity is ~2.0% since many rivers feed into it.

Seawater is slightly alkaline, with a pH of ~8.0. When it is contaminated by acids, such as in coastal regions near power stations where burning fossil fuels generate acidic rains, the pH can diminish to 5.

Table 1 shows the different salt content of sea and river water and the consequent dilution effect of river water when emptying into the sea. The sea is a dynamic system in constant motion, with complex surface currents. Winds blowing over its surface generate waves and tides that reach the coast and its facilities and installations. The sea phenomena vary during the course of the year and its seasons and with the vagarities of wind and weather. In splash zones, violent waves break down with whitish, oxygenated foam, increasing local corrosion.23

Naval Vessels

maritime navigation and commerce areas of the ship. along the Mediterranean coast. Nowaprotected against corrosion by marine terrorism, and smuggling; and search and sites with breakdown of passivity.64 coatings and cathodic protection (CP).

NACE International, Vol. 49, No. 9



Polarization plots for A95052 in Ensenada seawater under stagnant conditions.

to all forms of marine corrosion. A ship Mg form solid solutions over a wide range includes the sailor quarters, chimneys, save fuel.5 and masts that support communication equipment. Acidic exhaust fumes from Aluminum Corrosion the ship's electricity-producing facilities,

rescue operations are constructed from Ship corrosion is synonymous with naval Al of the 5xxx series in which Mg anism of Al alloys is explained by its anmarine corrosion, since a ship is subject is the principal alloying element. Al and odic and cathodic reactions:

navigating the open sea has three areas of composition, a structure that promotes that are exposed to diverse environments corrosion resistance. In steel-hulled ships, and corrosive conditions-the under- the superstructure is built of Al-Mg alloys. water hull, which is submerged in sea- The masts, booms, and fitting of sailing water, often covered with marine fouling, boats are made of anodized Al.4 Experts and supplied with plentiful oxygen; the familiar with ship construction and madeck area, which is exposed to sweeping rine corrosion have proposed to replace waves, salt spray, and heated by solar steel with Al alloys in the shipbuilding radiation; and the superstructure, which industry to reduce the ship weight and

Reflecting its amphoteric nature, Al The first wooden sailing vessels were wind-driven salt water, and condensation corrodes under both acidic and alkaline built by the Phoenicians, a seafaring on cold nights are factors that increase conditions, yielding Al3+ ions and AlO, people located on the Mediterranean Sea the corrosion attack. Different types of aluminate ions, respectively. In seawater shore (now Lebanon), who established paints and coatings are applied to these with a pH of ~8, the dominant corrosion factor is the DO concentration. When Fast, light, small seagoing vessels used Cl⁻ penetrates the passive film, it initiates days, ships are made mainly of steel but for military action; interdiction of pirates, pitting and crevice corrosion at localized

The electrochemical corrosion mech-

Settember 2010 MATERIALS PERFORMANCE 3



Polarization plots for A95052 in Ashdod seawater under flowing conditions.



SEM micrograph and EDX results of A95052 after exposure in Ensenada seawater under flowing conditions.

(3)

$$2 \text{ Al} \rightarrow 2 \text{ Al}^m + 6e^-$$

 $3 \text{ H}_0 O + 1.5 \text{ O}_0 + 6e^- \rightarrow 6 \text{ OH}^-$

$$AI + 3 H_0 O + 1.5 O_0 \rightarrow 2AI (OH)_0$$

4 MATERIALS PERFORMANCE September 2010

oxide film imparts a passive condition and seawater, cleaned of corrosion products, corrosion resistance for Al marine equip- and weighed again to determine their ment in contact with seawater. In the weight loss. These tests were conducted This hydroxide converts into a hy- intermediate pH range between 4 and 8, in accordance with the practices recomdrated oxide (alumina, Al₃O₃ - 3 H₃O), where Al₂O₃ provides a protective film, mended in ASTM standards G1,¹⁰ G4,¹⁰ strongly adhered to the Al surface. The the corrotion rate is negligible. The re- and G31.14 Al potential, ~ -1.65 V (saturated hydro- gions of immunity, corrosion, and passivgen electrode [SHE]) indicates its natural ation for Al, as a function of pH and were obtained following ASTM stan-

electrode potential, are depicted in the Al Pourbaix diagram.¹

The regular corrosion rate for steel in seawater ranges from 0.1 to 0.3 mmy-1, but can rise to 2 to 4 mmy-1 in seawater contaminated with corrosive effluents. The corrosion rate for A95052 in the same water is 0.05 mm/y.9 Marine ports, shipyards, and the adjacent coastal zones are polluted sometimes by industrial, municipal, and agricultural wastes generated in the region. Rivers that flow into coastal waters discharge such effluents, which contain many corrosive and toxic chemically active pollutants. These pollutants increase the electrical conductivity of the water, and increase the extent of corrosion.10.11

Corrosion Testing

Electrochemical and gravimetric corrosion tests on A95052 were carried out in two environments. Samples were exposed in two ports-Ensenada, located on the Pacific Ocean in Baja California State, Mexico; and Ashdod, located on the Mediterranean Sea south of Israel. Samples were also exposed under stagnant and flow conditions in seawater brought from the two ports at the Corrosion Research Center, Sami Shamoon College of Engineering, Israel and at the Materials and Corrosion Laboratory, Universidad Autonoma de Baja California, Mexicali, Mexico. Test coupons were fabricated from a sheet of A95052 alloy of different dimensions that varied according to the exposure sites. The coupon surfaces were cleaned and tested in the "as-received" condition. For the gravimetric measurements of corrosion rates, (1) tendency to corrode but the alumina the specimens were weighed, exposed to

Potentiodynamic polarization plots

NACE International Vol 49 No 9

dards G3,15 G5,16 and G5217 using a three-electrode cell (Al specimen saturated calomel electrode [SCE] reference, and auxiliary graphite electrode) and applying a software-controlled potentiostat. The plots are displayed as an electrode potential-current density (CD) relationship (Figures 1 and 2).

The surfaces of the test coupons were examined before and after exposure to seawater by scanning electron microscopy (SEM) to observe initial and final conditions of the surface and by energy dispersive spectroscopy (EDX) for elemental analysis composition (Figures 3 and 4).

Results

Table 2 presents results of immersion corrosion tests of unprotected A95052 based on measurements of mass loss and expressed as mm/y, in accordance to the practice recommended in ASTM standard G31. The corrosion rates (CR) in stagnant seawater are greater than the CR observed in flowing seawater where the protective Al₂O₃ film prevails. The CR was determined after 24 h of exposure to seawater at 25 °C. The results show similar CR values in both seawaters. The CR measured in the Ashdod Port Marina are greater than those obtained under laboratory conditions (Table 2). Table 3 displays the open circuit potential (OCP) of A95052 and other Al alloys measured in seawater vs. SCE. These negative potentials indicate corrosion activity, even if the alloys are protected by a thin oxide film. In the galvanic series in flowing seawater, Al alloys including A95052 are positioned in the active, anodic extreme of the series with values in a wide range, from =0.8 to =1.2 V (SCE). A similar behavior of the potential CD typical of an active metal. The potential flowing conditions with an abundant, OCP of -0.70 V.10

NACE International, Vol. 49, No. 9



SEM micrograph and EDX results of A95052 after exposure in Ensenada seawater under stagnant conditions.

TABLE 2			
Corrosion rat	es of UNS A95	052 in seawater	
Seawater	Laboratory ^{IN}	Condition	CR Range (mm/y)
Ashdod, Marina	_	Flow	1.25 to 1.75
Ensenada	II	Stagnant	0.58 to 0.68
Ensenada	Ш	Flow	0.11 to 0.53
Ashdod	CRC	Stagnant	0.60 to 0.70
Ashdod	CRC	Flow	0.24 to 0.020

⁴⁰II: Institute of Engineering, University of Baja California, Maxico; CRC: Corrosion Research Center, Sami Shamoon College of Engineering, Israel, CR: Corrosion rate.

TABLE 3	
OCP of UNS A95052 in seaw	rater
Seawater (Condition)	Potential Range (V vs. SCE)
Ensenada (stagnant)	-0.8 to -1.2
Ensenada (flow)	-0.8 to -1.2
Ashdod (Row)	-0.9 to -1.0
Ashdod (stagnant)	-0.8 to -1.0

plots was observed in an investigation of run begins at the OCP potential with a uninterrupted supply of DO. There is no Al alloy A96065 in 0.1 M NaCl with an scan rate of 10 mV/s, in the noble direc-significant difference in the A95052 alloy tion. At a more noble potential, a straight potential under stagnant and flowing The electrochemical potentiodynamic quasi-vertical line appears with a small conditions in both seawaters. On the polarizations (PP) anodic and cathodic change in CD that indicates a certain other hand, under flowing conditions, plots depicted in Figures 1 and 2 are degree of passivity, in particular under strong water circulation prevents the

September 2010 MATERIALS PERFORMANCE 5

accumulation and adsorption of Cl⁻ions 2 S.D. Dexter, "Seawater Corrosion," on the alloy surface. The plots obtained from Ensenada and Ashdod seawaters are quite similar too. During the tests the seawater pH was quite stable, ~8.1.

Figures 3 and 4 show the elemental chemical analysis by EDX and the A195052 surface features by SEM and illustrate localized pitting corrosion. The two elements with major concentration in the film are Al and O, which form the Al.O. layer. Other elements are Mg, the alloying element, and Cl remaining from 6 P.R. Roberge, Common Engineering the seawater. Cracked corrosion products and some pits are observed on the alloy surface. Pitting corrosion may be intensified by the accumulation of hydroxyl ion (OH-) inside the pits, with more alkaline 8 J.R. Davis, ed., Cornsion of Aluminum and solution. 8 Aluminum Alloys (West Conshohocken,

Summarv

Naval Al A95052 combines high me- 10 M. Schorr, B. Valdez, "Corrosion of the chanical properties, light weight, and improved corrosion resistance, making it a suitable material for construction of military and civil river and seagoing vessels used by navies of many nations.

The corrosion resistance is based on the presence of an Al₂O₃ film formed by reaction with the seawater DO, as shown by the EDX elemental analysis and the potentiodynamic polarization plots.

Acknowledgments

Thanks are due to the Laboratory of Materials and Corrosion, Institute of Engineering, University of Baja California, 14 ASTM G31-72, "Standard Practice for Mexico and the Sami Shamoon College of Engineering, Israel Corrosion Research Center staff and students, for providing the 16 ASTM G3-89, "Standard Practice for facilities, materials, assistance, and equipment to carry out this investigation. A. Garcia gratefully acknowledges the support of CONACYT (Mexico Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia) and the Sami Shamoon College of Engineering for a study and training stay.

References

- 1 D.A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion (New York, NY: Macmillan, 1992), pp. 49-57.
- 6 MATERIALS PERFORMANCE September 2010

- ASM Handbook, Vol., 15: Corrosion 1987, p. 583 and Vol. 13C: Corrosion Environments and Industries, 2006 (Materials Park, OH: ASM International).
- 3 F.L. Laque, Marine Corrosion, Causes and Prevention (Hoboken, NJ: Wiley-Interscience Publication, 1975), p. 22.
- 4 F.T. Jane, Jane's Fighting Ships, S. Saundres, Ed., 2005-2006
- 5 S. Brown, "Feasibility of Replacing Structural Steel with Aluminum Alloys in Shipbuilding Industry," April 1999, Elvis, Engr. Edu.
- Principles and Practice (New York, NY: McGraw-Hill, 2008), pp. 276-7, 362.
- 7 J.K. Paik, R.E. Melchers, eds., Condition Assessment of Aged Structures (Cambridge, England: CRC/WP, 2008), pp. 92-96.
- PA: ASTM International, 1999).
- 9 Institute of Metals, Corrosion Laboratory, Israel, Personal communication.
- Marine Infrastructure in Polluted Seaports," Cornsion Engineering, Science and Technology 40, 2 (2006): pp. 137-142.
- 11 M. Schorr, B. Valdez, "Pollution and Corrosion in Marine and Fluvial Shipyards," XVI International Materials Research Congress, held August 19-23, 2007 (Academia Méxicana de Ciencia de Materiales, 2007).
- 12 ASTM G1-03, "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens" (West Conshohocken, PA: ASTM International).
- 13 ASTM G4-01, "Standard Guide for Conducting Corrosion Tests in Field Applications" (West Conshohocken, PA: ASTM International, 2008).
- Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals" (West Conshohocken, PA: ASTM International, 2004).
- Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing" (West Conshohocken, PA: ASTM I, 2010).
- 16 ASTM G6-94, "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements" (West Conshohocken, PA: ASTM, 2004).
- 17 ASTM G52-00, "Standard Practice for Exposing and Evaluating Metals and Alloys in Surface Seawater" (West Conshohocken, PA: ASTM International, 2006).

18 S. Kyoto, et al., "Electrochemical Study of Corrosion Behavior of Rare Earth Based Chemical Conversation Coating in Aerospace Aluminum Alloys," ECS Transactions, 19(29) 1150123 (2009).

JEHUDA HADDAD is the president of the Sami Shannoon College of Engineering, 84 Jabotinsid St., Asludod 77245, Israel. He is a ploneer of the development of high education in the Negev, south of Israel, as well as a founding member of the Sami Shamoon College of Engineering. Haddad is an expert in the field of aerospace and advanced materi-als in industry and has many international publications within this research area. Recently, he was appointed as the chair of the Engineering Colleges Association in Israel.

B. VALDEZ is the director of the institute of Englneering, Universidad Autonoma de Baja California, Blvd. Benito Juárez y calle de la Normal s/n, Colonia insurgentes Este. cp. 21280 Mexicall, Baja California, México. He has a B.Sc. in chemical engl neering and a MLSc. and a PLD. In chemistry, and is a member of the Mexican Academy of Science and the National System of Researchers in Mexico. He was the quest editor of Compsion Reviews, in which he produced two special issues on corrosion control in geothermal plants and the electronics Industry. He is a full professor at the Universidad Autonoma de Baja California. His activities include corrosion research, consultancy, and control in industrial plants and environments. He has been a NACE International member for 20 years.

AMIR ELIEZER is the director of the Corrosion Research Center Nano-Blo & Advanced Materials, as well as a faculty member of both civil engineering and mechanical engineering at the Sami Shamoon College of Engineering, Israel. He is active as a NACE international Europe board member, World Corrosion Organization Board of Directors, EFC member, and CAMPI chair, as well as a faculty advisor of the NACE Israel Negev student section

A. GARCIA is an industrial engineer with extensive experience in transportation systems, processes, and production equipment in turbochargers and interchange coolers. He received his diploma from the Faculty of Engineering at the Universidad Au-tonoma de Baja California, Mexico. He is now involved in a postgraduate study program at the institute of Engineering to obtain a Sc. Dr. degree on corrosion performance of naval aluminum alloy in segurator

M. SCHORR is a professor (Dr. Honoris Causa) at the Institute of Engineering, Universidad Autonoma de Baja California. He has a B.Sc. in chemistry and a M.Sc. in materials engineering from the Technion-Israel Institute of Technology, with 40 years of experience in industrial corrosion control. From 1988 to 2004, he was editor of Comosion Reviews. He has published 205 scientific and technical articles on materials and corrosion in English, Spanish, and Hebrew. He has worked as a corrosion consultant and professor in Israel, the United States, Latin America, Spain, and South Africa. He has been a NACE member for 17 years. *IMP*

NACE International Vol. 49 No. 9

Assessment of marine and fluvial corrosion of steel and aluminium

A Garcia, B Valdez, M Scharr and R Zlatev, Institute of Engineering, University of Baja California, Mexicali, Mexica A Eliezer and J Hadad, Sami Shamoon College of Engineering, Ber Sheva, Israel.

The aim of this study was to characterise the corrosion phenomena occurring in the marine and fluvial, fixed and mobile infrastructure, including ships and ports and shipyard installations. Carbon steel and naval aluminium are the main materials used in the construction of these vessels and installations. Immersion corrosion tests were carried out at the laboratory and at two seaports in Mexico and Israel. Corrosion was identified in pieces taken from a port steel retention wall. The corrosion processes are accelerated when the seaport and the river are polluted by waste effluents discharged by the region's industrial enterprises and municipal authorities.

AUTHORS' BIOGRAPHIES

I Haddad is the President of the Sami Stamoon College of Engineering brael. He is a pioneer of the development of higher education in the Negex south of Israel, as well as a founder member of the Sami Shamoon College of Engineering He is an expert in the field of aerospace and advanced materials in industry and has written many international publications.

B Valdez is the director of the Institute of Engineering, Universidad Autonoma de Baja California; he has a BSc in chemical engineering and an MSc and PhD in chemistry and is a member of the Mesican Academy of Science. He is a full professor at the Universidad Autonoma de Baja California. His activities include corronaion research, consultancy and control in industrial plants and environments.

A Elezer is the director of the Corrosion Research Center Nano-Bo & Advanced Materials as well a faculty member of both Civil Engineering and Mechanical Engineering at the Sami Shamoon College of Engineering knael. He is a NACE International, Europe Board Member, WCO Board of Directors and EFC Member.

M Scham has a BSc in chemistry and MSc in materials engineering from the Technology With 40 years of experience in industrial corrosion control he was worked as a corrosion consultant and protestor in Ivaei, the United States, Europe, Latio America and South Africa. A Garcia is an industrial engineer who graduated from the Faculty of Engineering at the Universidad Autonoma de Baja California, Mexico. He is now involved in a postgraduate study programme at the Institute of Engineering to obtain the Sc.Dr degree on the corrosion performance of naval aluminium alloy in seawater.

R Zlatev received his PhD in chemical engineering, specialised in electrochemistry from the National Institute Polytechnique in Grenoble, France. He works in the fields of corrosion, electrochemical analysis biosensors and electrochemical instrumentation.

INTRODUCTION

ornosion is a permanent problem for both the marine industry and the environment. It causes severe damage to ships and marine structures, materials, component, port and shipyard installations and causes downtime loss of production, maintenance expenses and safety hazards to personnel. A steel ship loses structural strength since corrosion reduces the thickness of the hull plotes, bulkheads, beams, decks, especially in aged ships.¹¹ Investigation of ship wreekage provides useful information on the long time effect of seawater comision on the ship parts.

Editition and convoion are interrelated processes since many pollutants accelerate convolutional corrosion products, such as rust, also pollute water bodies. Both are pernicious processes that impair the quality of the environment and the durability of marine structures.

Knowledge and expertise on marine and fluvial corrosion is created and disseminated by professional corrosion associations, such as NACE International and the European Federation of Corrosion, and by Standards organizations (ISO, BSI, ASTM); shipbuilding authorities, naval architects' societies; Classification societies, regulation and safety agencies and universities with marine and corrosion studies departments. This work is the result of international cooperation between the Materials and Corrosion Laboratory, Institute of Engineering, University of Baja California, Mexico and the Corrosion Research Centre, Sami Shamoon College of Engineering, Israel.

SEAS AND RIVERS

Seawater consists of a solution of many salts and numerous organic and inorganic particles in suspension. Its main characteristics are salinity and chlorinity and, from the corrosion point of view, dissolved oxygen (DO) content which ranges from 4 to 8mg l, depending on temperature and depth.^{3,4} Its minor components include dissolved gases – CO₂, NH₃ and H₂S – found in seawater contaminated by urban sewage.

Ocean surface salinity is determined by the balance between water lost by evaporation and water gained by precipitation. The salt concentration, particularly NaCl, varies from $3.5^{\circ}c$ to $2.0^{\circ}c$, according to the sea location and the massive addition of fresh river water. For instance, in the Red Sea, an enclosed basin, salinity at high summer temperatures is $4.1^{\circ}c$, but in the Baltic Sea it is about $2.0^{\circ}c$ since many rivers feed into it.

Seawater is slightly alkaline, with a pH about 8.0 but when it is contaminated by acids, such as in coastal regions near power stations burning fossil-fuels generating acidic rains, the pH can diminish to 6 or 5. The sea is a dynamic system in permanent motion, with complex surface currents and winds blowing over its surface generating waves that reach the coast and its facilities and installations. In splash zones, violent, rough waves break down generating whitish, oxygenated foam, hence increasing local corrosion.

There is a significant difference between the concentrations of the major constituents of seawater and river water, as shown by their typical compositions (Table 1). The low salt concentration in river water means that the corrosive pollutants play a major role in determining the extent of corrosion in river water than in seawater. The rivers, inland streams and lakes are highly dynamic freshwater systems, often with continuous turbulent flow. They are subjected to the input and loss of a variety of materials from both natural and anthropogenic sources which undergo chemical and biological processes.³ The Gulf of Mexico (GOM) is an extension of the Atlantic Ocean, characterised by its tropical climate. Several American and Mexican ports are located along its shores, displaying a large industrial and commercial activity. The GOM has a vast area of two million km² where fish are caught in large quantities from 5000 fishing vessels roaming its waters.^{5, 6} Many rivers empty their waters into the GOM, including the Rio Grande, the Coatzacoalcos and the Mississippi. The effluents from these regions contribute urban industrial and agricultural wastes, resulting in either hypoxic conditions (less than 2 mg/l DO) or anoxia when the DO level falls to zero. The GOM is one of the largest oil producing areas in the world, inducing corrosion of fishing vessels and oil platforms.

Sediments that settle at the bottom of the port and on the river bed include organic and inorganic substances that corrode the lower parts of the port installations, the floating docks and the ships moored to the quay. Leakage of petroleum, which contains CO_2 and H_2S , from submarine steel pipelines, results in corrosion damage and environment pollution. Some muddy sediment has microbiological factors such as anaerobic sulphate reduction bacteria (SRB) which enhances corrosion of steel, degrading the marine structures.

MARINE INFRASTRUCTURE

The marine and fluvial infrastructure is an integral part of a country's economic and general infrastructure and includes fixed and mobile structures. Fixed structures on the marine coast include commercial and industrial ports, naval military bases, naval yacht marines and nautical clubs, bridges over bays and rivers, shipyards, oil platforms, underwater technology and terminals, submarine pipelines and communication cables. Mobile structures include all types of ships: general cargo, container, cruise liners, fishing boats, tankers and underwater vehicles. Naval vessels include patrol boats, frigates, cruisers, destroyers, aircraft carriers, and conventional and nuclear submarines. The modernisation of the marine infrastructure, to reduce the costs of logistics and to improve operating productivity, requires installation of megaterminals and maritime traffic control.

Ports and shipyards

Ports are the central link between maritime and terrestrial transportation, responsible for the exports and imports that advance the economy of a nation. The port access, dredged channels and maintenance of sufficient depth, allow the manoeuvring of ships. The operation of a modern port requires an understanding of structural damage and material degradation.

Shipyards were established a long time ago by the Phoenicians, Greeks and Romans for the construction of their

Component	Na'	K'	Mg ²¹	Ca²	Cŀ	HCO;	SO4-	SiO:	EC	Salinity
Sea, g/l	10.7	0.4	1.3	0.41	19.3	0.14	2.71		50 to 60	3.5%
River, mg/l	6.3	2.3	4.1	15.0	7.8	58.4	11.2	10	2 to 5	

"EC: Electrical conductivity, mS/cm

Table 1: Seawater and river water chemical composition

wooden seagoing sailing vessels. Modern shipvards design and build merchant, civil, and military ships of steel and naval aluminium. Steel floating docks provide repair and maintenance facilities for all kind of vessels. Shipyard companies, shipbuilders and owners and steel producers collaborate worldwide to optimise the safety, corrosion control and quality level in the building, operation and maintenance of ships. These technologies relate also to offshore structures including preventive maintenance and protection methods against corrosion damage. Floating docks are considered to be ships from a structural point of view, even if they spend most of their time fixed on their site. On the other hand, they cross the ocean when they are transferred from one country to another. Reports of corrosion events following damage to ships and structures in contaminated ports, shipyards and rivers, include Huelva port and the river Rio Tinto in Spain," Gdansk port," Coatzacoalcos port and river, Mexico,8 Kishon port and river, Israel,910 and ports of the Delaware river basin, USA.9 Actions are implemented to improve the marine and fluvial environment by cessation of industrial and municipal effluents discharge, dredging and cleaning the port bottom and the river bed; by remediation of the soil around the river and establishing an environment monitoring system.

CLIMATE CHANGE

There is currently deep universal concern about the influence of climate change – global warming and greenhouse emissions (all interrelated complex phenomena) – on the corrosive and deterioration affects of the marine environment on maritime activities. This growing concern has been expressed by the Institute of Marine Engineering, Science and Technology (IMAFEST) which recognises that climate change is the most important threat facing humanity, resulting in significant warming of the atmosphere and the oceans.¹⁰ Furthermore, recently the Institute of Materials, Minerals and Mining (IOM3), London published a special issue of its journal which brings together papers examining climate change induced corrosion.¹² Roberge¹⁴ reports on three aspects of the effect of climate change: corrosivity at coastal regions; increased stress on marine systems; and pluvial precipitation pattern that may change the corrosive behaviour of the environment and increase the risk of corrosion failures. Measurements are presented of coastal erosion and corrosion and flooding of the British coasts. Corrosivity maps for 2000 and 2100 illustrate the present and future situation.¹³

Hydro-energy facilities such as dams, canals, aqueducts and hydroelectric stations are supplied by river water. The extreme events of climate change – torrential rains and flooding, wet and dry seasons, high and low humidity – all impact on the engineering materials of the hydraulic infrastructure.¹⁴ Environmental authorities and learned scientists consider that the implementation of renewable energy: solar, wind, tidal, hydroelectric and geothermal (all CO₂-free) will contribute to helping solve the infrastructure problems at these times of global economic crisis. The sooner these problems are addressed the better prepared will be the maintenance professionals to help address the corrosion risks.

CORROSION OF STEEL AND ALUMINIUM

Corrosion of metals and alloys in water occurs by an electrochemical process resulting in the loss of useful properties of the metallic structure. Carbon steel is the main material used for the construction of marine structures and equipment due to its mechanical properties and low cost compared to other materials. However, its limited corrosion resistance means that it needs to be protected by paints and coatings and by cathodic protection. The corrosion extent is increased in turbulent flow conditions since it destroys the rust barrier and provides more dissolved oxygen (DO). Fouling tends to reduce corrosion attack by restricting access to DO but corrosion takes place under the fouling by acidic excreta. Polluted seawater greatly accelerates the attack on steel. Severe corrosion is found in the steel retaining wall of port piers and wharves, constructed from steel sheet pilings, which lose thickness until perforation eventually occurs (Figs 1 and 2). Naval aluminium (Al) vessels are built of the 5XXX alloys series in which magnesium (Mg) is the principal alloying element.

UNS A95052 is the main alloy used for marine environments. In steel hulled ships the upper structures are

Fig 1:Typical corroded port steel sheet pilling





Fig 2: A piece of steel sheet pilling of a port retention wall showing corrosion perforations

constructed with Al-Mg allovs. The surface of Al allovs is naturally covered by a thin film $(5-10\mu m)$ of hydrated oxide ALO, 3H₂O which imparts a condition of passivity, meaning extreme low corrosion or no corrosion. In seawater with a pH about 8, the dominant corrosion factor is the DO concentration. When CI penetrates the passive film, it may initiate pitting and crevice corrosion at localised sites with breakdown of passivity. Al is not affected by changing climate factors such as humidity, heat regimes and slight acidification of the sea by dissolution of CO, and other greenhouse gases. Modern navies and coast guards of many nations used vessels built with A95052 which provided long-life service.15 Recreation boats are built of steel, other alloys and composite materials. The underwater hull is the most vulnerable part but corrosion also appears in the propeller shaft and blades. pumps, engines and fittings. When a badly corroded propeller breaks down the boat is soon adrift.10-1

A ship navigating the open sea is exposed to three diverse environments and corrosive conditions:

- the underwater hull, submerged in seawater, covered with marine fouling and supplied with plentiful oxygen;
- the deck area exposed to sweeping waves, salt spray and heated by solar radiation;
- the upper structure exposed to marine atmospheric corrosion.

A similar situation occurs with three levels of corrosion at sea installed petroleum platforms.

CORROSION MONITORING

Corrosion monitoring (CM) is the practice of measuring the corrosion events and rate by continuously exposing materials probes in a body of water, a port, a river or an industrial plant fluid. Modern electrochemical, electronic, mechanical, nondestructive and computational devices are applied in the field of CM such as potentiometry, multi-electrode probes, electrical resistance, communication networks, remote CM, expert programs and artificial neural networks. CM techniques provide daily warning of costly corrosion damage and critical information, including where the damaging event is occurring and the rate of deterioration. This information is essential when taking decisions about the type, urgency and cost of preventive and curative measures to be applied on site.

Damage such as loss of thickness of underwater structural elements and loss of integrity through pitting corrosion, and subsequent perforation particularly where protective paints and cathodic protection have proved ineffective, has to be carefully controlled. In this crucial time of energy crisis and economic turmoil effective CM will extend the life of the infrastructure, thereby saving large costs in materials, equipment and structures.

CORROSION TESTING

Comparative laboratory immersion corrosion tests, simulating the corrosion factors, were carried out. Test specimens were prepared from carbon steel and naval AI A95052 and from a steel sheet pilling, of different dimensions according to the exposure conditions. The specimens were immersed in seawater with a pH of 7.5 taken from a port, and with the seawater acidified with a small amount of diluted HCl, to simulate the acidification of the port seawater by industrial, acidic effluents from the region's enterprises. Corroded pieces of the steel sheet pilling were cut from the port retention wall, their surface was then examined by Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and the rust chemical composition was determined.

The surfaces of the aluminium test coupons were examined before and after exposure to seawater by Scanning Electron Microscopy (SEM), to observe initial and final conditions of the surface and by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) for elemental analysis composition (Figs 3 and 4). Weight-loss corrosion tests of the A95052 material were performed by exposure in two scaports: Ensenada on the Pacific Ocean, north of Mexico and Ashdod, on the Mediterranean Sea, south of Israel. In addition, they were tested in two laboratories: the Materials and Corrosion Laboratory, Institute of Engineering, University



of Baja California, Mexico and the Corrosion Research Centre, Sami Shamoon College of Engineering, Israel. The specimens were weighed, exposed to seawater, cleaned of corrosion products after the test and weighed again to determine the weight loss, which is expressed as a loss in thickness in mm y. These tests were conducted in accordance with the practices recommended in ASTM standards G1, G4 and G31.¹⁶

RESULTS

Special effort was made to detect the influence of an acidic environment on the corrosion extent of carbon steel and steel sheet pilling. Therefore, the port seawater was acidulated with HC1 and the pH changes were followed in the laboratory.

Table 2 presents the results of laboratory immersion corrosion tests of carbon steel and aluminium A95052, based on measurements of mass loss and expressed in mm/y and mpy, in according with standard ASTM G31. These tests were carried out in Kishon port and river waters, acidified to simulate the condition of water contaminated by acidic waste effluents. It can be seen that the corrosion rates (CR) at pH 2–3 are significantly larger than those at neutral pH 7.5, indicating corrosiveness under acidic conditions.

The corrosion rates of specimens cut from a new steel sheet pilling, 12mm thick, in Kishon port seawater at pH 7.5, and with seawater acidulated to decrease the pH to 2, are 0.39mm/y and 3.6mm/y, respectively. During this corrosion process the acid was consumed by the reaction with steel, therefore the pH raised to 5. This is a proper simulation of the river and seawater conditions with changes from the original pH 7.5 to 2 or 3 according to the seasonal discharge of acidic effluents and their amounts.

Pieces of steel sheet pilling were cut from the port retention wall and examined by SEM and EDS. These pieces were

Allow	Maton	_	Corrosi	on rate
Alloy	vvater	РП	mm/y	mpy
Carbon steel	Sea	7.5	0.28	11.2
Carbon steel	River	2 to 3	0.82	32.3
A 95052	Sea	7.5	0.05	2.05
A 95052	River	2 to 3	1.2	42.5
				- 1992

"Laboratory test by weight loss simulating conditions in the Kishon port and river waters

Table 2: Corrosion rates of steel and aluminium in sea and river waters $\ensuremath{^\circ}$

badly corroded, showing holes and covered by rust: hydrated ferric oxide $Fe_2O_3H_2O$ which contains traces of Cl⁻, sulphides and Mg compounds originating in seawater (Fig 2).

The elemental chemical analyses by EDS and the Al 95052 surface morphology by SEM are shown in Figs 3 and 4, which illustrates localised pitting corrosion. The elements found in a major concentration in the film were Al and O which form the Al₂O₃ layer. Other important elements were Mg, the alloying element and Cl remaining from the seawater. Cracked corrosion products and some pits are observed on the aluminium surface. Pitting corrosion may be intensified by the accumulation of hydroxyl ion (OH) inside the pits that increases the solution alkalinity. The corrosion rates (CR) of Al A95052 after 24h of exposure in seawater are shown in Table 3. The rate measured in the Ashdod port marina is greater than that obtained under laboratory conditions, due to the sea's dynamic conditions. On the other hand, CR under stagnant conditions are large than CR under circulation conditions since supply of oxygen favours the passivity state and additionally, flow prevents the accumulation and adsorption of CI ions on the alloy surface. During the tests the seawater pH was quite stable at about 8.1. In general, there is no significant difference in the corrosion behaviour of A95052 in both tested seawaters: Pacific and Mediterranean.

Seawater	Laboratory	Condition	CR range, mm/y
Ashdod Marina		Flow	1.25 to 1.75
Ensenada	11	Stagnant	0.58 to 0.68
Ensenada	11	Flow	0.11 to 0.53
Ashdod	CRC	Stagnant	0.60 to 0.70
Ashdod	CRC	Flow	0.24 to 0.020

"II: Institute of Engineering, University of Baja California, Mexico; CRC: Corrosion Research Center, Sami Shamoon College of Engineering, Israel, CR: Corrosion rate. Table 3: Corrosion rates of UNS A95052 in seawater

CONCLUSIONS/ RECOMMENDATIONS

- Port shipyards and rivers are central elements of the marine and fluvial infrastructure facilities that should be protected against pollution and corrosion by corrosion monitoring marine paints and cathodic protection.
- Corrosion and pollution are aggravated by the discharge of municipal, industrial and agricultural effluents which contains and produce toxic and highly corrosive components by biological and chemical decomposition.

- Local and national environmental organisations, in collaboration with port and river authorities, need to develop and implement regulations covering the prevention of the deterioration of their structures and materials.
- To rehabilitate the river environment, their ports and facilities, the regional enterprises must stop downloading their effluents, clean the river bed and remediate the adjacent soil, restore aquatic life and develop river landscape.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the following organisations: The 'Programa de Corrosion del Golfo de Mexico', Universidad Autonoma de Campeche, Mexico, for providing data on pollution and corrosion in the Sound of Campeche of the GOM; PEMEX-Petroleos Mexicanos de Mexico, the state owned oil company, for using published data on its industrial activities in the GOM; the Kishon River Authority, Haifa, Israel for the supply of information in its annual reports on the pollutants in the waters of the Kishon river and port. A Garcia gratefully acknowledges the scholarship support from CONACYT, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnologia-Mexico, and the Sami Shamoon College of Engineering, Israel for study and training.

REFERENCES

1. Boon B, et al. 1998. The influence of corrosion on the strength of ship structures. EUROCORR Conference Proceedings, p171.

2. Paik JK and Melchers RE. 2008. *Condition assessment of aged structures*. CRC Press/Woodhead Publishing, p522.

3. ASM Handbook Corrosion. 1987. Vol 13, Marine Corrosion, *Corrosion in polluted seawater*, p893.

4. ASM Handbook Corrosion. 2006. Vol 13C Corrosion: Environments and industries, pp27–41.

5. Schorr M, et al. 1995. Preservation of the infrastructure in the Gulf of Mexico in controlling of decaying infrastructure. Chacker V (ed), NACE International, Houston.

6. Xollaltenco-Coyotl. 2010. Analysis of the fishing effort of the Mexican longline tuna fleet operation in the Gulf of Mexico in 2004. Ciencias Marinas, Vol 36 (1), pp59–70.

7. Kleenowicz Z, Darowicki K, Valdez B and Schorr M. 2008. Corrosion monitoring of port installations and environmental pollution. International Conference, Heritage and Construction in Coastal and Marine Environment, Portugal.

8. Marcos M, Botana J, Valdez B and Schorr M. 2006. *Pollution and corrosion in polluted rivers* (Spain, Mexico, Israel), Civil Engineering Congress, Zaragoza, (Spanish).

9. Schorr M and Valdez B. 2005. Corrosion of the marine infrastructure in polluted seaports. Corrosion Engineering, Science and Technology, Vol 40 (2).

10. Kishon River Authority: Pollution of the Kishon River, www.kishon.org.il/pollution. Accessed 2010.

11. IMarEST. www.imarest.org. Accessed 2010.

12. Valdez B, Schorr M and guest editors. Special issue, *Relationship of corrosion with climate change*. Corrosion Engineering and Technology Vol 45 (1), pp1–100.

13. Roberge PR. 2010. Impact of climate change on corrosion risks. Corrosion Engineering, Science and Technology, Vol 45 (1), 27–33.

14. Valdez B, Schorr M, Quintero M, Garcia R and Rosas N. 2010. *Effect of climate change on durability of engineering materials in hydraulic infrastructures: an overview.* Corrosion Engineering, Science and Technology, Vol. 45 (1), pp 34–41.

15. Saunders S (Ed). 2005–2006, Jane's Fighting Ships, IHS Jane's.

16. Warren N. 1998. Metal corrosion in boats (2^{sd} ed). Sheridan House.

17. Collins E. 2001. The boat owner's guide to corrosion. McGraw Hill.

Annual Book of ASTM International Standards.
 2000. Wear and Erosion; Metal Corrosion, Vol 03.02.

BIBLIOGRAPHY

European Federation of Corrosion. 1990. Illustrated case histories of marine corrosion, pp129.

Jones DA. 1992. Principles and prevention of corrosion. Macmillan Publishing, pp367–368.

Laque FL. 1975. Marine corrosion, causes and prevention. John Wiley & Sons, pp52, 116.

Mattson E. 1997. Basic corrosion technology for scientists and engineers (2^{nd} ed). The Institute of Materials, London.

Raichev R. Veleva L and Valdez B. 2009. Corrosion de metales y degradacion de materiales, Universidad Autonoma de Baja California., pp379 (Spanish).

Revie RW. 2000. Uhlig's corrosion handbook, Chapter 32, Carbon steel corrosion by seawater. John Wiley & Sons.

Roberge PR. 2008. Corrosion engneering, principles and practice. McGraw Hill, pp268–284.

Yang L (Ed). 2008. Techniques for corrosion monitoring. Woodhead Publishing, pp712.

Environmental Behavior and Corrosion Costs of Naval Aluminum Alloys and ST52 in Sea Water Ports

<u>Amir ELIEZER¹</u>, Addis GARCIA², Benjamin VALDEZ², Michael SCHORR², Jehuda HADDAD¹

¹Corrosion Research Center,Nano-Bio & Advanced Materials Sami Shamoon College of Engineering, Israel, amir@sce.ac.il ²Institute of Engineering, Dep. of Materials, Minerals, Corrosion. Universidad Autonoma de Baja California, Mexico, mschorr2000@yahoo.com

Summary

The aim of this study was to characterize the corrosion phenomena occurring in the marine and fluvial environments, in fixed and mobile infrastructure, including ships, ports and shipyard installations. Carbon steel and naval aluminum are the main materials utilized for the construction of these vessels and installations. Immersion corrosion tests were carried out at the laboratory and at two seaports in Mexico and Israel. Corrosion was identified in pieces taken from a port steel retention wall and immersed coupons. The corrosion processes are accelerated when the seaport and the river are polluted by waste effluents discharged by the region industrial enterprises and the municipal authorities. An estimation of the corrosion costs for both alloys was performed.

1 Introduction

Navigation and transportation in seas and rivers are central activities of the world economy, in particular in times of global, financial crisis, to maintain the rentability of national industries and international maritime trade. Corrosion is a permanent problem for both the industry and the environment, in particular. Corrosion causes severe damage to the structures, materials, equipment, port and shipyard installations and ships, causing downtime loss of production, maintenance expenses and safety hazards to personnel. A steel ships loses structural strength since corrosion reduce the thickness of the hull, plates, bulkheads, beams, decks, specially in aged ships¹⁻². Seawater consists of a solution of many salts and numerous organic and inorganic particles in suspension. Its main characteristics are salinity and chlorinity; and from the corrosion point of view, dissolved oxygen (DO) content, which ranges from 4 to 8 mg/l, depending on temperature and depth³⁻⁴. Its minor components include dissolved gases: CO₂, NH₃ and H₂S in seawater contaminated by urban sewage. The

ocean surface salinity is determined by the balance between water lost by evaporation and gained by precipitation. The salt concentration, particularly NaCl varies from 3.5 % to 2.0 %, according to the sea location and the massive addition of fresh river water. For instance, in the Red Sea, an enclosed basin at high summer temperatures, salinity is 4.1 % but at the Baltic Sea it is about 2.0 % since many rivers reach it. Seawater is slightly alkaline, with a pH about 8.0 but when it is contaminated by acids, in coastal regions near power stations burning fossilfuels generating acidic rains, the pH can diminish to 6 or 5. The sea is a dynamic system in permanent motion, with complex surface currents, winds blowing over its surface generating waves that reach the coast and its facilities and installations. The sea phenomena vary during the course of the year and its seasons and with the vagarities of wind and weather. In splash zones, violent waves breakdown with whitish, oxygenated foam, increasing local corrosion ^{5,6}. The economic activity of a country is based on its civil infrastructure; its quality constitutes a crucial index of its industrial and social vitality. The marine and fluvial infrastructure is an integral part of that general infrastructure; it comprises fixed and mobile structures. Fixed structures on the marine coast and its proximity are commercial and industrial ports, naval military bases, naval yacht marines and nautical clubs, bridges over bays and rivers; shipyards, petroleum platforms, underwater technology and terminals, submarine pipelines and communication cables. Mobile structures include all types of ships: general cargo, modern containers, cruise liners, fishing boats, petroleum tankers and underwater vehicles. Naval vessels comprehend patrol boats, frigates, cruisers, destroyers, aircraft carriers, conventional and nuclear submarines. The modernization of the marine infrastructure, to reduce the costs of logistics and to improve the operating productivity, requires installation of mega-terminals and maritime traffic control. The masts, booms and fitting of sailing boats are made of anodized Al⁷. Experts familiar with ship construction and marine corrosion have proposed to replace steel with Al alloys in the ship building industry to reduce the ship weight and save fuel⁸. Corrosion of metals and alloys in water occurs by an electrochemical process resulting in the loss of useful properties of the metallic structure. Carbon steel is the main material used for the construction of marine structures and equipment due to its mechanical properties and low cost compared to other materials. However, its limited corrosion resistance means that it needs to be protected by paints and coatings and by cathodic protection. The corrosion extent is increased in turbulent flow since it destroys the rust barrier and provides more DO. Fouling tends to reduce attack by restricting access to DO but corrosion takes place under the fouling by acidic excreta. Polluted sea water greatly accelerates attack on steel. Severe corrosion is found in the steel retaining wall of the port piers and wharves, constructed from steel sheet pilings, which lose thickness until perforation eventually occurs. Naval aluminium (AI) vessels are built of the 5XXX alloys series in which magnesium (Mg) is the principal alloying element.

2 Experimental

Comparative laboratory immersion corrosion tests, simulating the corrosion factors, were carried out. Test specimens were prepared from carbon steel and naval Al A 95052 and from a steel sheet pilling ST 52, of different dimensions according to the exposure conditions. The specimens were immersed in seawater at pH 7.5 taken from the port, and seawater acidified with a small amount of diluted HCl, to simulate the acidification of the port seawater by industrial, acidic effluents from the regions enterprises. The surfaces of the aluminium test coupons were examined before and after exposure to seawater by Scanning Electron Microscopy (SEM), to observe initial and final conditions of the surface and by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), for elemental analysis composition (Fig. 3). Weight-loss corrosion tests of A 95052 were performed by exposure in two seaports: Ensenada on the Pacific Ocean, north of Mexico and Ashdod, on the Mediterranean Sea, south of Israel (Fig. 4). In addition, they were tested in two laboratories: the Materials and Corrosion Laboratory, Institute of Engineering, University of Baja California, Mexico and the Corrosion Research Center, Sami Shamoon College of Engineering, Israel. The specimens were weighed, exposed to seawater, cleaned of corrosion products after the test and weighed again to determine the weight loss which is expressed as a loss in thickness in mm/y. These tests were conducted in accordance with the practices recommended in ASTM standards G 1, G 4 and G 31. preliminary corrosion cost estimation was made using the obtained corrosion data (Fig. 5) .

3. Results and Discussion

A special effort was made to detect the influence of an acidic environment on the corrosion extent of carbon steel and steel sheet pilling. Therefore, the port seawater was acidulated with HCl and the pH changes were followed in the laboratory. At the end of the exposure period, corrosion rates were calculated and electrochemical corrosion parameters: potential and corrosion current were measured and plots of electrochemical impedance spectroscopy were displayed. Table 1 shows the different salt content of sea and river water and the consequent dilution effect of river water when emptying into the sea

Table 1. Seawater and river water chemical composition.

Component	Na ⁺	\mathbf{K}^{+}	Mg^{2+}	Ca ²⁺	Cl	HCO ⁻ ₃	SO4 ²⁻	SiO ₂	EC	Salinity
Sea, g/L	10.7	0.4	1.3	0.41	19.3	0.14	2.71		50 to 60	3.5%
River, mg/L	6.3	2.3	4.1	15.0	7.8	58.4	11.2	10	2 to 5	

EC: Electrical conductivity, mS/cm.

Table 2. presents results of laboratory immersion corrosion test of carbon steel and aluminium A 95052, based on measurements of mass loss and expressed in mm/y and mpy, in according with standard ASTM G 31. These test were carried out in Kishon port and river waters, acidified to simulate the condition of water contaminated by acidic waste effluents.

Table 2. Corrosion rates of UNS A 95052 in seawater.

Seawater	Laboratory*	Condition	CR range, mm/y
Ashdod, Marina	-	Flow	1.25 to 1.75
Ensenada	Π	Stagnant	0.58 to 0.68
Ensenada	II	Flow	0.11 to 0.53
Ashdod	CRC	Stagnant	0.60 to 0.70
Ashdod	CRC	Flow	0.24 to 0.020

The elemental chemical analysis by EDX and the Al 95052 surface features by SEM are shown in Figures 3, which illustrates localized pitting corrosion. The two elements with major concentration in the film are Al and O which form the Al₂O₃ layer. Other elements are Mg, the alloying element and Cl- remaining from the seawater. Cracked corrosion products and some pits are observed on the alloy surface. Pitting corrosion maybe intensified by the accumulation of hydroxyl ion (OH-) inside the pits, with more alkaline solution.



Figure 3. SEM micrograph and EDX results of A 95052 after exposure in Ensenada seawater under flow condition.

Figure 4. presents the corrosion behaviour for both alloys under marine environments which were located at the Ashdod port research station. It can be seen that the coated (commercial Aluminium ship paint) aluminium alloy compared to the uncoated has shown a slight decrease within the corrosion rate. It has also been shown that both alloys show the same trend between the immersed coupons which were deep (5-6 meters) compare to the coupons that were located above sea level.



Figure.4. Corrosion rate of A15052 and ST 52 under seawater conditions- Ashdod Port

Figure 5. presents Net Price Values for both A15052 and ST 52 which were calculated using the mpy results obtained from the corrosion measurements. The calculations were obtained for a 18.28 meters aluminium yacht. The results show that the cost estimations for the first years are considerably high for both alloys and they intersect after 8 years. The overall corrosion costs are relative much lower for the next period between 8-80 years. It is noticed that the corrosion costs for the next mentioned period are lower for A15052 compare to ST52 and therefore it is estimated that for yachts and ships A15052 should definitely increase its interest among the shipyards industry.



Figure 5. Net Price Values for Al5052 and ST 52 VS time

4 Conclusions

- Aluminum UNS A 95052 is resistant to seawater in movement. It is used for military navy and civil vessels.
- The measurements in seawater under flow conditions demonstrate the formation of an oxide layer due to reaction with oxygen dissolved in seawater.
- Aluminum UNS A 95052 is more corrosion resistant under marine environment compare to ST 52 which is logic but both show a similar corrosion behavior trend.
- The corrosion cost estimation shows that for long periods such as 80 years corrosion costs for both alloys will increase within the first 8 years but decrease within the next 72 years and expand the durability of the lifetime for both alloys, especially for UNS A 95052.

5 Acknowledgments

The authors would like to thank the SCE Corrosion research students that assisted within this project.

6 References

- Boon B et al. 1998. The influence of corrosion on the strength of ship structures, EUROCORR Conference Proceedings, p 171.
- [2] Paik JK and Melchers RE. 2008. Condition assessment of aged structures, CRC Press / Woodhead Publishing, p 522.
- [3] ASM Handbook.Corrosion.1987. Vol. 13 Marine Corrosion, Corrosion in Polluted Sea water, p 893.
- [4] ASM Handbook Corrosion. 2006. Vol. 13C Corrosion: Environments and industries, pp 27-41.
- [5] ASM Handbook, Vol, 13: Corrosion 1987, p 583 and Vol. 13C: Corrosion Environments and Industries, 2006, p , S. D. Dexter: Seawater Corrosion (Materials Park, OH: ASM In ternational)
- [6] Laque. F.L., Marine corrosion, causes and prevention, Wiley-Interscience Publication, 1975, P-22.
- [7] Jane. F. T., Jane's Fighting Ships, S Saundres, Ed., 2005-2006.
- [8] S. Brown, Feasibility of replacing structural steel with aluminum alloys in shipbuilding industry, April 1999, Elvis. engr. edu.

7

IX NACE Mexican Section Corrosion Congress



ASSESSMENT OF MARINE AND FLUVIAL CORROSION OF STEEL AND ALUMINIUM

A. García¹, B. Valdez¹, M. Schorr¹ ¹Instituto de Ingeniería, Laboratorio de Materiales, Minerales y Corrosión, *Universidad Autónoma de Baja California, Mexicali, México.* <u>benval@iing.mxl.uabc.mx</u>, <u>mschorr2000@yahoo.com</u>

ABSTRACT

Navigation and transportation in seas and rivers are central activities of the world economy, in particular in times of global financial crisis, to maintain the rentability of national industries and international, maritime trade. The commercial ships: cargo, passengers, tankers, etc, are constructed of carbon steel but protected against corrosion by marine paints and/or cathodic protection. Light naval vessels for military surveillance are built from naval aluminum e.g. UNS A 95052; painted with camouflage paints to avoid detection. There is a significant difference in the salts content of seas and rivers; about 35g/l in the sea and 75 to 200 mg/l in a river. Marine and fluvial corrosion occur by an electrochemical process with the participation of dissolved oxygen (DO) as the main factor. forming non-protective rust (Fe2O3.3H2O) on steel and passive-protective alumina (Al₂O₃) on aluminum. Corrosion affects ports and shipyards installations and equipment and coastal facilities such as oil and gas terminals. Typical cases of severe corrosion in ports, shipyards and rivers polluted by acidic, industrial effluents in Mexico, Spain and Israel are presented and the influence of the water pH on steel and aluminum corrosion is qualitatively and quantitatively analyzed.

Keywords: Marine corrosión, steel aluminium, cathodic protection.

RESUMEN

La navegación y el transporte en los mares y los ríos son actividades centrales de la economía mundial, en particular en tiempos de crisis financiera, para mantener la rentabilidad de las industrias nacionales y comercio internacional, marítimo. Los barcos comerciales: de carga, pasajeros, buques cisterna, etc, están fabricados de acero, pero protegidos contra la corrosión por pinturas marinas y / o protección catódica. Navíos de guerra, para la vigilancia militar se construyen de aluminio naval por ejemplo, UNS A 95052; pintados con pinturas

1



de camuflaje para evitar ser detectados. Hay una diferencia significativa en el contenido de sales de los mares y ríos: 35 g / I en el mar y de 75 a 200 mg / I en un río. La corrosión marina y fluvial se genera por un proceso electroquímico, con la participación de oxígeno disuelto (OD) como el factor principal, formando óxido no protector (Fe₂O₃.3H₂O) en acero, (Al₂O₃) de protección pasiva en aluminio. La corrosión afecta a las instalaciones de los astilleros y los puertos, las instalaciones costeras, tales como plataformas de petróleo y terminales de gas. Casos típicos de corrosión severa ocurren en los puertos, astilleros y ríos contaminados por efluentes ácidos industriales. Se presentan casos en México, España e Israel mostrando la influencia del pH sobre la corrosión del acero y del aluminio.

Palabras claves: corrosión marina, acero, aluminio, protección catódica.

INTRODUCTION

Navigation and transportation in seas and rivers are central activities of the world economy, in particular in times of global, financial crisis, to maintain the rentability of national industries and international maritime trade. Corrosion is a permanent problem for both the industry and the environment, in particular. Corrosion causes severe damage to the structures, materials, equipment, port and shipyard installations and ships, causing downtime, loss of production, maintenance expenses and safety hazards to personnel.

SEAS AND RIVERS

Seawater consists of a solution of many salts and numerous organic and inorganic particles in suspension. Its main characteristics are salinity and chlorinity; and from the corrosion point of view, DO content, which ranges from 4 to 8 mg/l, depending on temperature and depth. Its minor components include dissolved gases: CO_2 , NH_3 and H_2S in seawater contaminated by urban sewage. There is a significant difference between the concentrations of the major constituents of seawater and river water, as shown by their typical compositions (Table 1).

Component	t Na⁺	K*	Mg ²⁺	Ca ²⁺	CI.	HCO.3	SO42-	SiO ₂	EC*	Salinity
Sea, g/l	10.7	0.4	1.3	0.41	19.3	0.14	2.71		50 to 60	3.5%
River, mg/l	6.3	2.3	4.1	15.0	7.8	58.4	11.2	10	2 to 5	

Table 1. Constituents of sea and river waters



*EC: electrical conductivity, ms/cm.

MARINE INFRAESTRUCTURE

The marine and fluvial infrastructure is an integral part of the general infrastructure; it comprises fixed and mobile structures. Fixed structures on the marine coast and its proximity are commercial and industrial ports, naval military bases, naval yacht marinas and nautical clubs, bridges over bays and rivers; shipyards, petroleum platforms, underwater technology and terminals, submarine pipelines and communication cables. Mobile structures include all types of ships: general cargo, modern containers, cruise liners, fishing boats, petroleum tankers and underwater vehicles. Naval vessels comprehend patrol boats, frigates, cruisers, destroyers, aircraft carriers, conventional and nuclear submarines.

PORTS AND SHIPYARDS

Ports are the central link between maritime and terrestrial transportation, for the exports and imports that advance the economy of a nation. The port access with dredged channels and maintenance of sufficient depth, between 10 to 15 m, allow the maneuvering of ships. The operation of a modern port requires an understating of structural damage and material degradation. Shipyards were already established by Phoenicians, Greeks and Romans for the construction of their wood, seagoing, sailing vessels. Modern shipyards design and build merchant, civil, military ships of steel and naval aluminum.

CLIMATE CHANGE

There is a deep universal concern in the present time about the influence of the climate change, the global warming and greenhouse emissions (all interrelated complex phenomena) on the infrastructure corrosion and deterioration in the marine environment, the naval industries and maritime activities. This growing concern has been expressed by the Institute of Marine Engineering, Science and Technology (IMAREST) which recognizes that climate change is the most important threat facing humanity, resulting in significant warming of the atmosphere and the oceans. Furthermore, recently the Institute of Materials, Minerals and Mining (IOM3), London has published a special issue of its journal which brings together papers examining climate change induced corrosion

CORROSION TESTING

Comparative laboratory immersion corrosion tests, simulating the corrosion factors, were carried out. Test specimens were prepared from carbon steel and naval AI A 95052 and from a steel sheet pilling, of different dimensions according to the exposure conditions. The specimens were immersed in seawater at pH 7.5 taken from the port, and seawater acidified with a small amount of diluted HCI, to simulate the acification of the port seawater by industrial, acidic effluents from the region enterprises. Corroded pieces of the steel sheet pilling were cut from the port retention wall, their surface was examined by Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) and the rust chemical composition was determined.

RESULTS

Table 2 presents results of laboratory immersion corrosion tests, based on measurements of mass loss, in according with standard ASTM G 31.

Alloy	Water	pН	Corrosi	on rate
			mm/y	mpy
Carbon steel	Sea	7.5	0.28	11.2
Carbon steel	River	2 to 3	0.82	32.3
A 95052	Sea	7.5	0.05	2.05
A 95052	River	2 to 3	1.2	42.5

Table 2. Corrosion rates of steel and aluminium in sea and river waters.

*Laboratory corrosion test by weight loss simulating conditions in the Kishon port and river waters.

The corrosion rates (CR) of UNS A 95052 were measured after 24 hours of exposure in seawater, under different conditions are displayed in Table 3. The CR in the port is greater than those obtained in the laboratory. In general, there is no significant difference in the corrosion behavior in both tested seawater: Pacific and Mediterranean.

Table 3. Corrosion rates of UNS A 95052 in seawater.

Seawater	Laboratory*	Condition	CR range, mm/y
Ashdod Marina		Flow	1.25 to 1.75

⁴



IX NACE Mexican Section Corrosion Congress

Ensenada	11	Stagnant	0.58 to 0.68
Ensenada	11	Flow	0.11 to 0.53
Ashdod	CRC	Stagnant	0.60 to 0.70
Ashdod	CRC	Flow	0.24 to 0.020

*II: Institute of Engineering, University of Baja California, Mexico; CRC: Corrosion Research Center, Sami Shamoon College of Engineering, Israel, CR: Corrosion rate.

A typical severe corrosion of a steel sheet pilling of a port retention wall and a badly pitted steel piece are shown in Figures 1 and 2.



Figure 1. Typical corroded port steel sheet pilling.

IX NACE Mexican Section Corrosion Congress



Figure 2. Piece of steel sheet pilling of a port retention wall showing corrosion perforations.

The electrochemical potentiodinamic polarization, anodic and cathodic plots shown in Figure 3 are typical of an active metal. At more noble potential a straight quasi-vertical line appears with small change in current density indicating certain degree of passivity.



6





The elemental chemical analysis by EDX and SEM illustrated the chemical elements of A 955052 and localized pitting corrosion.



Figure 4. SEM micrograph and EDX results of A 95052 after exposure in Ensenada seawater under flow condition.

CONCLUSIONS/ RECOMMENDATIONS

- Port shipyards and rivers are central elements of the marine and fluvial infrastructure facilities that should be protected against pollution and corrosion by corrosion monitoring marine paints and cathodic protection.
- Corrosion and pollution are aggravated by the discharge of municipal, industrial and agricultural effluents which contains and produce toxic and highly corrosive components by biological and chemical decomposition.
- Local and national environmental organizations, in collaborati0on with port and river authorities, need to develop and implement regulations covering the prevention of the deterioration of their structures and materials.
- To rehabilitate for river environment, their ports and facilities, the region enterprises must stop downloading their effluents, cleaning the river bed and remediate the adjacent soil, restore the aquatic life and develop river landscape.



REFERENCES

1. Paik JK and Melchers RE. 2008. *Condition assessment of aged structures*, CRC Press / Woodhead Publishing, p 522.

2. ASM Handbook.Corrosion.1987. Vol. 13 Marine Corrosion, Corrosion in Polluted Seawater, p 893.

3. ASM Handbook Corrosion. 2006. Vol. 13C Corrosion: Environments and industries, pp 27-41.

4. Schorr M et al. 1995. Preservation of the infrastructure in the Gulf of Mexico in Controling of Decaying Infrastructure, V. Chacker ed., NACE International, Houston.

5. Schorr M, Valdez B. 2005. *Corrosion of the marine infrastructure in polluted seaports*, Corrosion, Engineering, Science and Technology, Vol. 40, (2).

6. Raichev R. Veleva L., Valdez B., 2009. Corrosion de metales y degradacion de materiales, Universidad Autonoma de Baja California., pp 379 (Spanish).