

Material-ES

REVISTA DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE MATERIALES

Número monográfico: Corrosión

Editora Invitada: Marta Mohedano

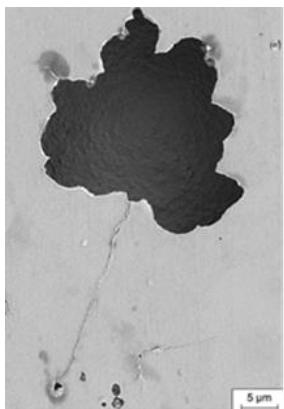




Imagen de Portada:

Fotos presentadas al Concurso Corrosion Awareness Day_SOCIEMAT, 2019.

Columna izquierda de arriba abajo: Jesús Manuel Vega; Raúl Arrabal; Clarissa Barros y Ana Conde.

Columna derecha de arriba abajo: María Victoria Biezma; Endzhe Matykina; Natalia Bueno

Editora Invitada

Marta Mohedano, Dept. Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense de Madrid

Editor

Rodrigo Moreno. Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Madrid. España.

Secretaría

Anna Muesmann. SOCIEMAT. Madrid. España.

Junta Directiva de SOCIEMAT

Presidente:

Juan José de Damborenea González

Vicepresidente:

Rodrigo Moreno Botella

Secretaria:

Gloria Patricia Rodríguez Donoso

Tesorera:

Anna M^a Muesmann Torres

Presidente Saliente:

Paloma Fernández Sánchez

Vocales:

M^a Victoria Biezma Moraleda

Jose Ygnacio Pastor Caño

M^a Teresa Pérez Prado

José Luis Plaza Canga-Argüelles

Daniel Sola Martínez

URL: <http://sociemat.es>

Correo electrónico: info@sociemat.es / sociemat1996@gmail.com

Tel.: 618 170 493

Sociedad Española de Materiales SOCIEMAT

Entidad inscrita en el R^o Nacional de Asociaciones del
Ministerio del Interior, Grupo 1, Sección 1, Número Nacional 161428

ÍNDICE

ARTÍCULOS

Métodos de protección frente a la corrosión libres de Cr (VI) para aleaciones de aluminio en la industria aeronáutica

C. Lorente; R. del Olmo; H. Mora-Sánchez; E. Matykina; R. Arrabal 32

Estudio de corrosión de estructuras de hormigón armado en ambiente anóxico

E. García; N. Rebollo; J. Torres; R. Arrabal; J. Sánchez..... 36

Influencia del acabado superficial tras un proceso de torneado en la resistencia a la corrosión por picaduras de aceros inoxidables dúplex

E.Silveira, M.Juan, M.Insausti , I. Aldabaldetreku 40

¿Por qué no se presta suficiente atención a la corrosión?

M. V. Biezma-Moraleda; P.Linhardt 44

Corrosion resistance of ZK40 magnesium alloys modified with individual rare earth elements and calcium oxide addition

R.H. Buzolin; M. Mohedano; C. Blawert; C.L. Mendis; H. Pinto; N. Hort 48

I+D+i EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE MATERIALES

SOCIEMAT: Corrosion research activities

M. Mohedano; A. Muesmann..... 52

EDITORIAL

A día de hoy, en mitad de la pandemia mundial debido al coronavirus, me parece casi un sueño recordar que hace justo un año estábamos celebrando en Sevilla el Eurocorr2019; uno de los eventos más importantes a nivel mundial en Ingeniería y Ciencia de los Materiales, organizado por SOCIEMAT por encargo de EFC (Federación Europea de Corrosión). Tuve el placer de participar colaborando con la organización por parte de SOCIEMAT y después de los nervios, disfruté muchísimo del éxito del evento que dejó a Sevilla sonando a Corrosión por bulerías.

Fue justo ahí cuando los diferentes investigadores de grupos de Corrosión y Protección de Materiales que pudimos coincidir, pusimos el foco en la necesidad de dar mayor visibilidad y mejorar las cooperaciones entre los grupos nacionales. El fin no es sólo favorecer un networking, que incluso muchas veces ya lo tenemos bastante formado, sino también crear una comunidad sólida de *Corrosionistas* en el seno de la Sociedad Española de Materiales.

Es en ese momento cuando empezó a forjarse la idea de este número especial, conmemorando el Corrosion Awareness Day (24 abril) y con los objetivos de dar visibilidad e incentivar la comunicación entre nosotros.

Espero que lo disfrutéis y que sea un granito más para diferentes iniciativas en torno a la Corrosión y Protección de Materiales que podamos organizar a nivel nacional.

Gracias.

Marta Mohedano

Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas,
Universidad Complutense de Madrid

MÉTODOS DE PROTECCIÓN FRENTE A LA CORROSIÓN LIBRES DE Cr (VI) PARA ALEACIONES DE ALUMINIO EN LA INDUSTRIA AERONÁUTICA

C. Lorente¹, R. del Olmo¹, H. Mora-Sánchez¹, E. Matykina¹, R. Arrabal¹

¹Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Universidad Complutense de Madrid, 28040 Madrid.
crlorent@ucm.es

Resumen: En el presente trabajo se realiza una revisión bibliográfica sobre las actuales y futuras tendencias en sistemas funcionales para la protección frente a la corrosión en aleaciones de aluminio. Se están realizando numerosos estudios para encontrar tratamientos superficiales efectivos que utilicen componentes que sean respetuosos con el medio ambiente debido a las restricciones impuestas por la unión europea en la utilización de cromatos. Adicionalmente, se discuten las últimas tendencias en la protección activa, implementadas mediante la combinación de la incorporación in situ de inhibidores y post-tratamientos diseñados para sellar los poros del recubrimiento y actuar como nanocontenedores para inhibidores de corrosión.

Palabras clave: Corrosión, aluminio, anodizado, protección activa, inhibidores.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el consumo de combustibles fósiles en la industria del transporte es responsable directo de hasta la cuarta parte de emisiones de CO₂. Es por ello que durante las últimas décadas ha aumentado notablemente la utilización de aleaciones ligeras (aluminio, magnesio y titanio) con el objetivo de disminuir las emisiones de gases contaminantes a la atmósfera [1].

En este sentido, las aleaciones de aluminio juegan un papel decisivo ya que son las más utilizadas en la industria aeronáutica debido a sus excelentes propiedades mecánicas y su baja densidad. Por ejemplo, las aleaciones de las series Al-Cu (2024) y Al-Zn (7075) entre otras, constituyen el 61 % del peso total de un avión A-380 [2]. Sin embargo, la principal limitación de las aleaciones de aluminio es su baja resistencia a corrosión.

En el sector aeronáutico, la corrosión tiene un impacto económico muy elevado, ya que tiene un efecto negativo sobre las propiedades mecánicas y, por tanto, repercute en una menor vida útil de los componentes [2]. A modo de ejemplo, las pérdidas económicas en la Industria global por corrosión se estiman en 2.5 billones de dólares anuales.

Desde el siglo pasado se han venido utilizando recubrimientos anticorrosivos basados en cromo (Cr(III)/Cr(VI)) para proteger las aleaciones de aluminio utilizadas en el sector aeronáutico. Se utilizan tanto métodos químicos (conversión) como electroquímicos (anodizados) para formar compuestos ricos en Cr sobre la superficie del metal. Estos compuestos obstaculizan el acceso de agentes corrosivos y además proporcionan mecanismos de auto-reparación cuando el recubrimiento es dañado por un agente externo [2].

A continuación se describen las principales características de estos dos tipos de tratamientos superficiales:

-Anodizado: Es un proceso electroquímico en el que un óxido protector, en este caso alúmina, nuclea y crece por migración de iones sobre la superficie de un metal pasivable hasta obtener un recubrimiento de varios micrómetros. Durante el proceso se hace pasar corriente eléctrica a través de un electrolito (generalmente ácido sulfúrico, fosfórico, tartárico, bórico y mezclas entre ellos) donde se sumerge el metal a tratar como electrodo de trabajo o ánodo, y otro contraelectrodo como cátodo. Se suele trabajar a voltajes constantes de entre 20-100 V y densidades de corriente entre 1-10 A/dm² [3]. En función del tipo de electrolito y las condiciones de trabajo (temperatura, voltaje y tiempo del proceso), se generan recubrimientos con diferentes morfologías y, por consiguiente, con distintas propiedades [1].

Actualmente el método más utilizado para componentes críticos en aeronáutica es el anodizado en ácido crómico (*Chromic Acid Anodizing, CAA*) y que se basa en el uso de soluciones acuosas de óxido de cromo (CrO₃). Estos recubrimientos se componen por una capa barrera compacta en la parte interna, ofreciendo protección a la corrosión, y una porosa en la parte externa, la cual es óptima para post-tratamientos de sellado y pintura [1].

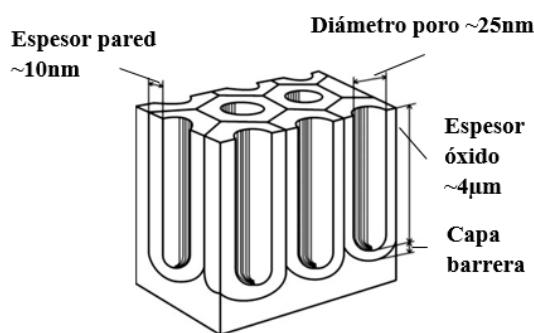


Figura 1. Estructura porosa creada mediante anodizado en ácido crómico (CAA). Adaptado de [3].

- Conversión química: Consiste en la formación de un recubrimiento mediante la inmersión de la aleación en

una disolución concreta preparada a partir de CrO₃ o mezcla de cromatos, donde se llevan a cabo reacciones químicas superficiales que provocan la transformación de la superficie en una mezcla de óxidos ricos en Cr y Al.

Sin embargo, el reglamento de Registro, Evaluación, Autorización y Restricción de sustancias Químicas (REACH, por sus siglas en Inglés), impuesto por la unión Europea en el año 2006, prohíbe el uso de cromatos debido a su toxicidad en la mayoría de sectores; exceptuando el sector aeroespacial donde se acepta su uso siempre y cuando no existan otras vías igual de eficientes [2]. Por ejemplo, la empresa AIRBUS, ha implementado alternativas como el anodizado en electrolitos respetuosos con el medio ambiente (TSA, mezcla de ácido tartárico y sulfúrico). Aunque se siguen usando cromatos en el proceso de sellado de poros tras la realización de tratamientos electroquímicos o en post-tratamientos en forma de pigmentos, como son las pinturas [4].

Es por ello que hoy en día se están financiando numerosos proyectos de investigación para implementar métodos de protección frente a la corrosión libres de cromatos. Una de las más novedosas estrategias es la fabricación de recubrimientos híbridos compuestos por una barrera física que impida el paso de agentes agresivos y un sistema de protección activa, similar a la de los cromatos, inhibiendo el proceso corrosivo si la barrera física es dañada (autorreparación) [5].

Entre las alternativas a los cromatos más prometedoras destacan los métodos electroquímicos como el **anodizado sin cromatos** y otros procesos de anodizado más avanzados como la **oxidación electrolítica por plasma** (*Plasma Electrolytic Oxidation*, PEO). Sin embargo, los recubrimientos obtenidos por estos métodos muestran protección pasiva, lo que significa que cuando son dañados por un estímulo externo no presentan capacidad de autorreparación. Por tanto, las líneas de investigación en este campo se centran en proporcionar una respuesta autorreparadora, similar a la de los cromatos (**Figura 2**), durante la vida en servicio de estos recubrimientos alternativos. Por ejemplo, desarrollando post-tratamientos con protección activa sobre estos recubrimientos y/o mediante la incorporación de inhibidores de corrosión tanto *in situ* desde el electrolito como por un post-tratamiento de sellado.

2. ESTADO DEL ARTE

2.1 Tratamientos electroquímicos alternativos al CAA

Debido a la toxicidad del tratamiento superficial CAA, se ha vuelto imprescindible el estudio e implementación de otros métodos como los que se mencionan en el apartado anterior, que ofrezcan recubrimientos con buena protección frente a la corrosión, con resistencia al desgaste y que mantengan una buena adhesión con el metal base y con otros post-tratamientos como pinturas o primers.

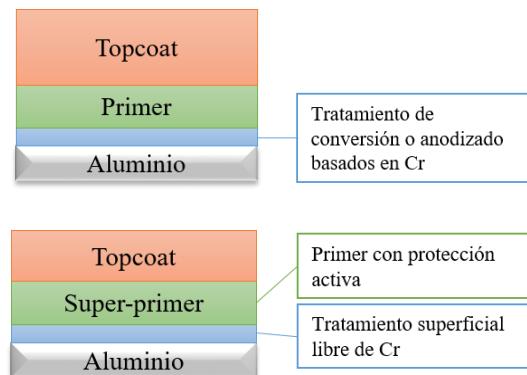


Figura 2. Diferentes sistemas de recubrimientos anticorrosión.
a) Recubrimientos actuales empleados en la industria aeronáutica basados en cromatos. b) Recubrimientos futuros anticorrosión.

La **oxidación electrolítica por plasma** permite formar recubrimientos con fases cerámicas estables y metaestables mediante la aplicación de elevados voltajes en electrolitos alcalinos (sales de fosfatos, silicatos, aluminatos, boratos, etc.) [1]. El PEO permite además modificar la composición del recubrimiento mediante la incorporación de elementos derivados del electrolito. De este modo, se crean recubrimientos multifuncionales con propiedades superiores a las de los recubrimientos anódicos: resistencia a la corrosión, adhesión al substrato y resistencia al desgaste. El espesor de estos recubrimientos puede variar entre 10 y 200 µm. Su morfología consta de tres partes diferenciadas: una *capa barrera interna* compacta, responsable de la protección frente a la corrosión; una *capa intermedia* con buenas propiedades termomecánicas y tribológicas; y una *capa externa* porosa que permite la incorporación selectiva de especies presentes en el electrolito que aporta funcionalidad al recubrimiento [1] (**Figura 3**).

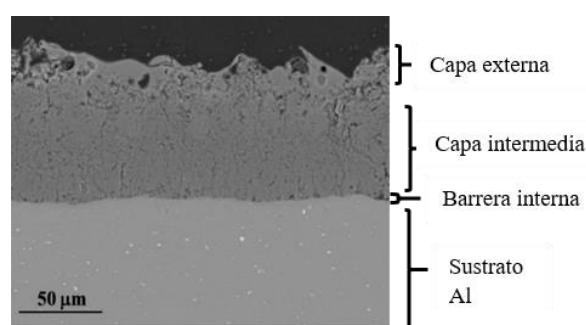


Figura 1. Sección transversal de recubrimiento OEP sobre aleación de aluminio. Adaptado de [1].

Sin embargo, el espesor de éste tipo de recubrimientos suele ser muy elevado por lo que se está trabajando en recubrimientos “flash-PEO”, utilizando tiempos de tratamiento cortos para conseguir una capa fina de óxido y convertirse en una alternativa factible al CAA.

2.2 Protección activa

La autorreparación permite la recuperación total o parcial de funcionalidades específicas del recubrimiento cuando ciertos defectos o agentes externos dañan la función del recubrimiento. Con respecto a la protección frente a la corrosión se proponen dos vías para desarrollar recubrimientos autorreparables: (a) la reparación de defectos en matrices poliméricas mediante la adición de agentes polymerizables que recuperen la propiedad barrera y (b) la inhibición de áreas corrosivas protegiendo las zonas de corrosión activa gracias a la acción de inhibidores de corrosión [5].

Estos inhibidores pueden estar **libres** o **encapsulados**. Los últimos presentan la ventaja de que pueden actuar en el momento del daño, respondiendo a diferentes estímulos así como cambios locales de pH, de temperatura, etc. [5]. Aunque hay varias formas de encapsular las especies inhibidoras, como por ejemplo en **recipientes orgánicos** o **inorgánicos** [5], destaca la técnica de encapsulamiento mediante la formación de capas de hidróxidos dobles (**Layered Double Hydroxides, LDHs**) (**Figura 4**).

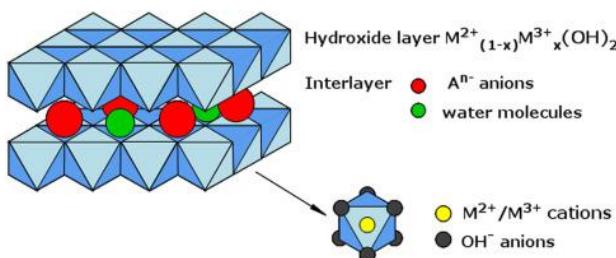


Figura 2. Estructura de LDH [6].

Este método basado en el intercambio de iones, consiste en un apilamiento de capas de hidróxidos mixtos de metales cargados positivamente en las que se intercalan especies aniónicas y moléculas del solvente. Además, el LDH tiene la ventaja de jugar un doble papel, aportando inhibidores para proteger la superficie metálica y atrapando especies agresivas del entorno, por lo que se puede usar como recipiente o como recubrimiento mismo (**Figura 5**) [7].

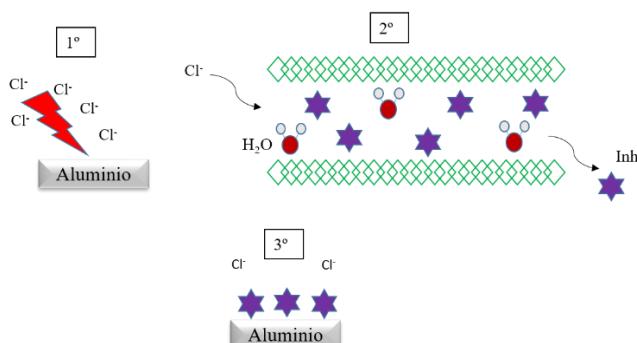


Figura 3. Mecanismo de intercambio de iones en recubrimientos con LDHs en un entorno agresivo con cloruros, entrando Cl^- a la LDH y liberando los inhibidores, quedando la superficie protegida.

Aunque existen varios métodos para sintetizar recubrimientos tipo LDH, siendo el más común la co-

precipitación, el método de crecimiento in situ destaca debido a que el proceso es sencillo, crea enlaces químicos fuertes que favorecen la adhesión y además permite controlar la formación y las propiedades del mismo ajustando los parámetros del proceso (temperatura, pH y tiempo) [6].

2.3 Sistemas dúplex: adición de protección activa en recubrimientos basados en óxidos

Entre las estrategias que actualmente se barajan para reemplazar a los cromatos con una eficacia igual o superior destacan los estudios basados en sistemas dúplex, los cuales combinan recubrimientos creados por anodizado o PEO con diferentes métodos para sintetizar estructuras LDH para el posterior sellado de los poros.

A modo de ejemplo, Bouali y col. [8] estudiaron la fabricación de un recubrimiento PEO sobre una aleación AA2024 combinado con un post-tratamiento sol-gel y que aporta una fuente de aniones extra que asegura un correcto crecimiento de la estructura LDH, la cual fue cargada posteriormente con vanadatos (VOx) como inhibidores de corrosión [8].

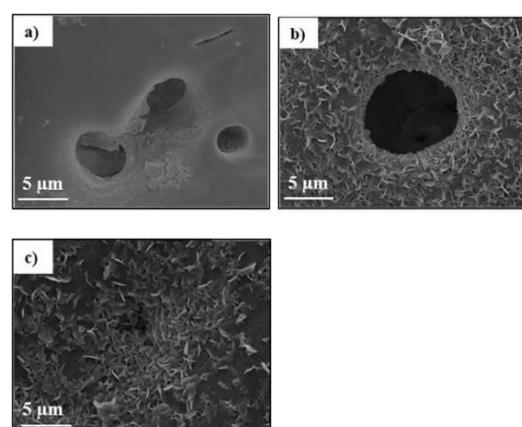


Figura 4. Micrografías en SEM de muestra (a) PEO con post-tratamiento sol-gel, (b) PEO con LDH- NO_3 (c) y PEO con LDH-VOx [8].

La eficacia del sistema frente a la corrosión fue caracterizada mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*) (**Figura 7**), que mide la resistencia a la corrosión del sistema. La monitorización de la acción de la protección activa se evaluó mediante la técnica de escaneo con electrodo vibrante (*Scanning Vibrating Electrode Technique, SVET*) (**Figura 8**) [8].

Como se muestra en la **Figura 5**, tras 168 horas de inmersión en una disolución 0,5%NaCl, el sistema que mejor actúa frente a la corrosión (mayor módulo de impedancia $|Z|$) es el sistema PEO--sol-gel--LDH, con VOx como inhibidores. Los autores argumentaron que esta mejora frente a la corrosión se debía a la formación de una fina capa protectora por parte de los VOx. El mejor resultado para tiempos cortos se obtuvo para el PEO--sol-gel. Esto es causado por un efecto barrera extra, inducido por la capa orgánica creada en el tratamiento sol-gel [8].

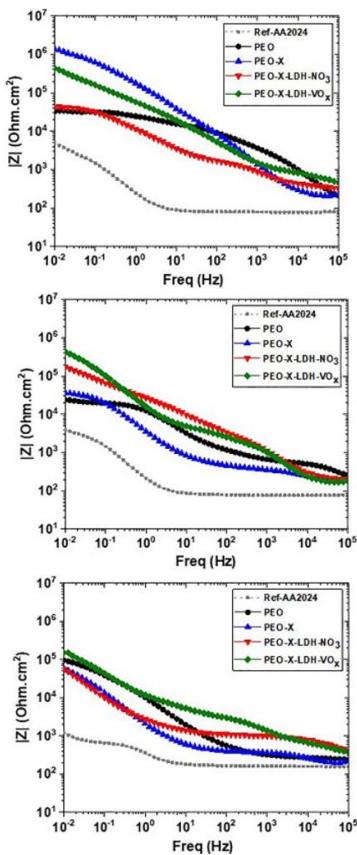


Figura 5. Muestras de los diferentes sistemas tras 1 hora (a), 24 h (b), and 168 h (c) en inmersión 0.5%NaCl [8].

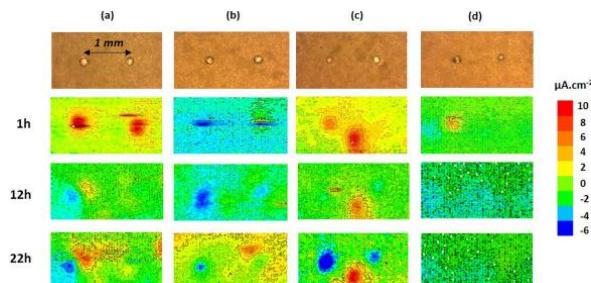


Figura 6. Mapas SVET de PEO (a), PEO-X (b), PEO-X-LDH-NO₃ (c), y PEO-X-LDH-VO_x (d) tras 1h, 12h y 22h en inmersión en 0.05M NaCl [8]

Como puede observarse en la **Figura 6**, el sistema con los vanadatos fue el que mejor resultados mostró. Se registró una menor densidad de corriente local, corroborando los resultados de EIS. Aunque esta muestra presentó signos de corrosión a tiempos de 1 hora, la actividad corrosiva no aumentó para tiempos de inmersión superiores. Esto es debido a que la presencia de cloruros provocó la actuación de los inhibidores encapsulados en el LDH. En el resto de sistemas, sí se observó una corrosión significativa que incluso se extendió a otras zonas diferentes de los defectos iniciales [8].

Como trabajo futuro, además de los avances en la fabricación de estos recubrimientos de cara a mejorar el comportamiento frente a la corrosión, es necesario evaluar sus propiedades mecánicas: dureza, módulo elástico, adhesión y desgaste.

3. CONCLUSIONES

Debido a las restricciones medioambientales impuestas por la REACH prohibiendo el uso de cromatos, las investigaciones en sistemas de protección frente a la corrosión de aleaciones de aluminio libre de estas especies han aumentado considerablemente. Actualmente, a pesar del uso de alternativas como el PEO o el anodizado en electrolitos no agresivos como el TSA, se sigue precisando el uso de cromatos en ciertos post-tratamientos aunque de manera limitada.

Entre las diferentes opciones para otorgar protección activa a los sistemas de protección, la formación de capas dobles de hidróxido en la superficie de las aleaciones de aluminio destaca por sus buenos resultados y versatilidad. Se ha demostrado que la combinación de ambas estrategias de protección frente a la corrosión es exitosa, aunque el estudio de esta metodología debe continuar para asegurar que se cumplen todos los requerimientos mecánicos, térmicos etc., de manera que se satisfagan las condiciones en servicio.

4. REFERENCIAS

- [1] Román, B.M., Corrosión de aleaciones ligeras. Procesado por vía semi-sólida, adición de Nd y tratamientos de anodizado avanzados, en Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica. 2016, Universidad Complutense de Madrid
- [2] Snihirova D., S.V.L., Montemor M. F., “Smart composite coatings for corrosion protection of aluminium alloys in aerospace applications” in Smart Composite Coatings and Membranes, 2016.
- [3] Abrahami S. T., J.M.M.d.K., Terryn H., Mol J. M. C., “Towards Cr(VI)-free anodization of aluminium alloys for aerospace adhesive bonding applications: A review”, in Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2017.
- [4] Flight Airworthiness Support Technology, 45, December 2009 (AIRBUS).
- [5] Montemor, M.F., “Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances”, in Surface & Coatings Technology, 2014.
- [6] Bukthiyarova M.V., “A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides”, Journal of Solid State Chemistry, Volume 269, 2019.
- [7] Pulikkalparambil H et al, “Corrosion protective self-healing epoxy resin coatings based on inhibitor and polymeric healing agents encapsulated in organic and inorganic micro and nanocontainers”, Nano-Structures & Nano-Objects, 2018.
- [8] Bouali A.C. et al. “Layered double hydroxide based active corrosion protective sealing of plasma electrolytic oxidation/sol-gel composite coating on AA2024”, Applied Surface Science 494, 2019.

ESTUDIO DE CORROSIÓN DE ESTRUCTURAS DE HORMIGÓN ARMADO EN AMBIENTE ANÓXICO

E. García¹, N. Rebolledo¹, J. Torres,¹ R. Arrabal,² J. Sánchez¹

¹Instituto Ciencias de la Construcción Eduardo Torroja (IETcc-CSIC) C/Serrano Galvache, 4, 28033 Madrid
(e.garcia@ietcc.csic.es)

²Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de CC. Químicas, Universidad Complutense de Madrid, Plaza de las Ciencias, Ciudad Universitaria, 28040, Madrid

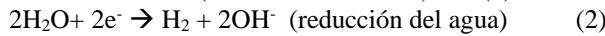
Resumen: El número de estructuras de hormigón armado sometidas a ambientes anóxicos está creciendo exponencialmente en los últimos años. Un ejemplo de estas estructuras son las plataformas *off-shore* o los almacenamientos geológicos profundos. El objetivo principal de este trabajo se basa en el estudio del comportamiento de estas estructuras frente a la corrosión. En este estudio se han fabricado varias probetas de hormigón con diferentes contenidos de cloruros, en las que ha sido embebida una barra de acero. Para la determinación de la velocidad de corrosión se han utilizado 3 técnicas electroquímicas. Los resultados obtenidos han permitido verificar que el proceso de corrosión está dominado por un control catódico, dominado por la reacción de evolución del hidrógeno. Del mismo modo, se ha observado, que independientemente del contenido de cloruros de las probetas, existe una corriente límite de corrosión, la cual es 0.98 $\mu\text{A cm}^{-2}$.

Palabras clave: corrosión, anóxico, hormigón armado, cloruros, off-shore.

1. INTRODUCCIÓN.

La principal causa de deterioro y, por tanto, de la reducción de la vida útil de las estructuras de hormigón armado es la corrosión [1-3]. Esto genera unos costes económicos enormes debido tanto a reparación como a mantenimiento [4-6]. Dos ejemplos particulares son las estructuras *off-shore* y los almacenamientos geológicos profundos, los cuales se caracterizan por una baja disponibilidad de oxígeno, así como una elevada concentración de cloruros a la altura de la armadura [7, 8].

En estos ambientes en los que la disponibilidad del oxígeno es tan limitada, las reacciones que tienen lugar son las siguientes:



Son varios los autores que han demostrado que existe un deterioro apreciable de las estructuras sumergidas [9]. En estos estudios, se han registrado potenciales de corrosión muy bajos, incluso inferiores a -1.0 V_{Ag/AgCl}, lo cual sugiere que en estos casos existe un control catódico del proceso de corrosión.

En estudios de corrosión de hormigón armado suelen utilizarse ensayos de polarización potenciodinámicos. Los parámetros de mayor interés que se extraen son el potencial de corrosión y la densidad de corriente de corrosión. En procesos en los que únicamente existe polarización por activación, la densidad de corriente de corrosión se relaciona con la densidad de corriente medida a través de la ecuación de Butler-Volmer:

$$i = ia + ic = icorr \cdot \left(10^{\frac{V-Ecorr}{ba}} - 10^{\frac{-(V-Ecorr)}{bc}} \right) \quad (3)$$

Donde i ($\mu\text{A/cm}^2$) es la densidad de corriente libre neta, la cual es la suma de la componente anódica y catódica respectivamente (i_a e i_c); i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$) es la densidad de corriente de corrosión; V (V) es el potencial del acero; E_{corr} (V) es el potencial libre de corrosión; b_a y b_c (V dec^{-1}) son las pendientes de Tafel, anódica y catódica respectivamente. De forma convencional, la corriente anódica se considera positiva, mientras que la catódica, negativa.

El objetivo de este trabajo es el estudio del comportamiento frente a la corrosión de armaduras de acero embebidas en hormigón con diferentes contenidos de cloruros y en condiciones anóxicas.

2. METODOLOGÍA.

2.1 Muestras y condiciones de ensayo

Para la realización de este trabajo se han fabricado 6 probetas cúbicas de 10x10x10 cm³ de hormigón con un cemento tipo I 42.5 R. La relación agua cemento utilizada fue de 0.45. El agua de amasado utilizada en dicha fabricación contiene una concentración creciente de cloruros, en forma de cloruro sódico (NaCl), desde el 0% en masa (w/w) hasta el 2% w/w, referidas a peso de cemento. De esta forma, las probetas E01 y E02 no contienen cloruro en el agua de amasado, mientras que las probetas E11 y E12, y E21 y E22 contienen un 1 y un 2% w/w Cl⁻, respectivamente. Las probetas se fabricaron por duplicado.

Además, en todas las probetas fue embebida una barra de acero de calidad B500SD de 6 mm de diámetro, con una ventana de exposición de aproximadamente 9.7 cm².

Tras un día de curado en cámara húmeda, las probetas fueron desmoldadas e introducidas en una disolución 30

g/L de NaCl para la realización de los ensayos electroquímicos. El conjunto entero fue introducido en una cámara de guantes en la que el oxígeno es desplazado mediante una corriente de nitrógeno. El contenido de oxígeno en la cámara de guantes se ha determinado de forma indirecta con la medida del CO₂.

2.2. Técnicas electroquímicas utilizadas

Como se ha explicado anteriormente, este experimento ha tenido lugar en condiciones anóxicas. Para verificar la ausencia de oxígeno se han realizado cronoamperometrías a -750 y -850 mV_{Ag/AgCl}. Los resultados se muestran en la **Figura 1** y revelan que el contenido de oxígeno es despreciable, dado que valores de corriente próximos a cero o positivos indican un comportamiento anódico del acero.

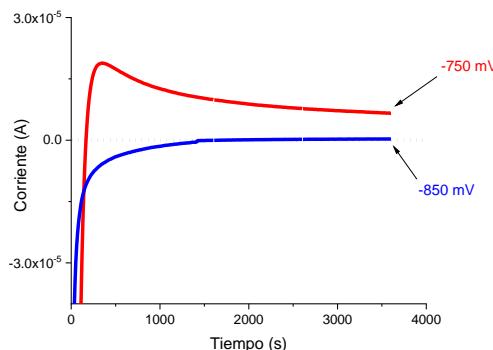


Figura 1. Cronopotenciometría a -750 y -850 mV Ag/AgCl.

La evaluación del comportamiento electroquímico de las probetas se ha llevado a cabo mediante 3 técnicas que son la resistencia a la polarización lineal (LPR), impedancia de espectroscopía electroquímica (EIS) y cronopotenciometría (CP). Las tres técnicas proporcionan el valor de potencial de corrosión a circuito abierto (OCP) y el valor de resistencia a la polarización (R_p), pero sólo las dos últimas proporcionan el valor de la caída óhmica (R_Ω). Todas las técnicas han sido realizadas con un equipo potenciómetro-galvanostato PGSTAT204 de la marca Metrohm Autolab. La celda electroquímica utilizada consiste en: hormigón saturado como medio, barra de acero como electrodo de trabajo, malla metálica de acero inoxidable como contrelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado. Las medidas electroquímicas se llevaron a cabo durante un período de 232 días con muestras duplicadas.

3.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

3.1 Velocidad de corrosión

En la **Figura 2** se muestra la evolución de la velocidad de corrosión (hallada a partir de la media de los valores de R_p obtenidos a partir de las tres técnicas electroquímicas descritas anteriormente) de la media de las probetas que contienen la misma concentración de cloruros a lo largo del tiempo de exposición al ambiente anóxico. Se puede apreciar cómo todas ellas muestran un comportamiento similar, pero con un desfase temporal, independientemente del contenido de cloruros. Todas

ellas exhiben alternancia de períodos de tiempo en las que muestran un comportamiento tanto activo ($i > 0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$) como pasivo ($i < 0.2 \mu\text{A cm}^{-2}$), respectivamente.

En la **Figura 3** se ha representado la evolución de la velocidad de corrosión media a partir de LPR, EIS y CP de la probeta E12 (con un contenido en cloruros del 1%, probeta nº 2) frente al OCP. Se puede observar cómo el

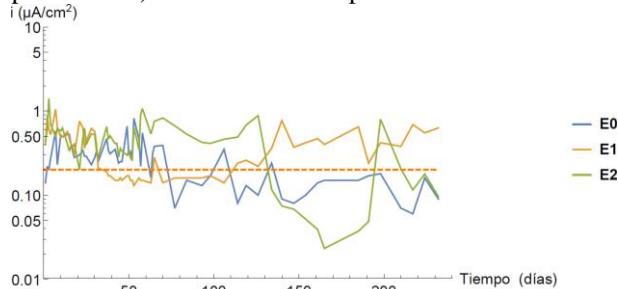


Figura 2. Velocidad de corrosión de las probetas E0, E1 y E2 con concentraciones de cloruros de 0, 1 y 2% respecto a peso de cemento.

potencial es muy bajo, exhibiendo incluso valores cercanos a -1000 mV_{Ag/AgCl} durante largos períodos de tiempo. Esto corrobora que la reacción catódica que tiene lugar en este proceso es el desprendimiento de H₂. Además, durante prácticamente la totalidad del ensayo este potencial se encuentra por debajo de -350 mV_{Ag/AgCl}, (potencial típicamente considerado para determinar la actividad o pasividad de las probetas), a pesar de que la probeta muestre un comportamiento considerado como pasivo.

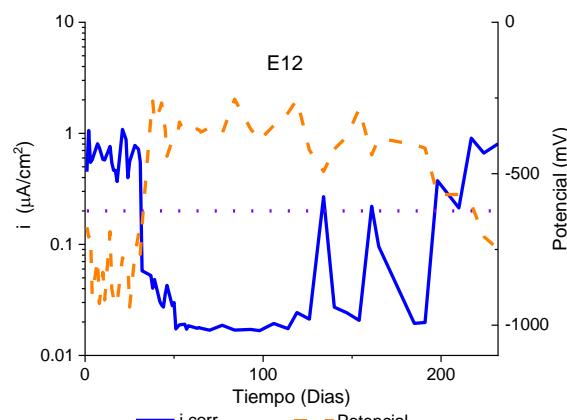


Figura 3. Evolución de i y E_{corr} de la probeta E12.

3.2 Periodos de activación/pasivación

Se ha representado el período de tiempo en el que las probetas permanecen en estado activo (blanco) y pasivo (verde) respectivamente. Para ello se ha hallado la media entre las probetas que contienen la misma cantidad de cloruros (**Figura 4**). Se puede observar cómo los tres grupos muestran una alternancia en los comportamientos activo y pasivo, sin embargo, a medida que aumenta el contenido de cloruros en las probetas, aumenta también el tiempo que éstas permanecen en estado activo, pero sin existir grandes diferencias.

3.3 Pérdida de sección por corrosión

Del mismo modo, se ha estudiado la pérdida de sección por corrosión (P_{corr}) asumiendo corrosión generalizada

[10, 11] como se muestra en la **Figura 5**. Al igual que en el caso anterior, se ha realizado la media entre las probetas que contienen la misma cantidad de cloruros. Para realizar dicha estimación se ha utilizado la Ley de Faraday:

$$P_{corr} = \frac{W_{Fe}}{n \cdot F \cdot \rho} \int I_{corr} dt \quad (4)$$

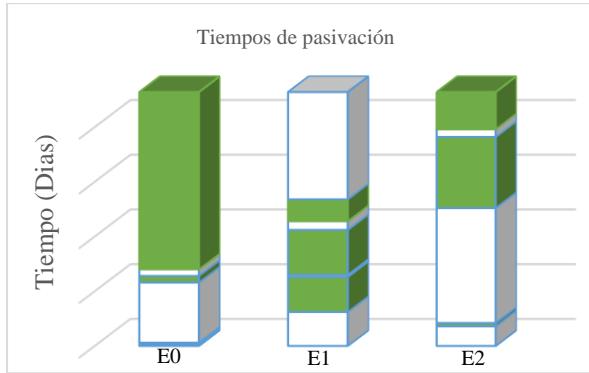


Figura 4. Tiempos de activación y pasivación de las probetas.

Donde W_{Fe} es el peso molecular del hierro, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday y ρ es la densidad del acero.

Como se puede apreciar, la adición de mayores concentraciones de cloruros conlleva a mayores pérdidas de sección por corrosión. Cabe destacar que las pendientes de las tres curvas son muy similares, por lo que se puede establecer que existe una corriente límite igual para las diferentes dosificaciones, la cual determina la velocidad máxima de corrosión en estas condiciones.

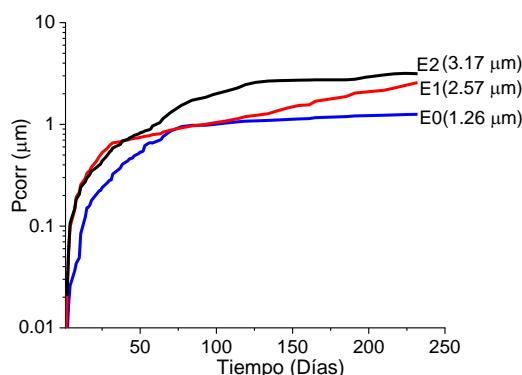


Figura 5. Pérdida de sección acumulada.

Estos valores de profundidad han sido calculados para los 232 días que las probetas han estado sometidas al ambiente anóxico, en cambio, estos valores pueden ser normalizados para un año, obteniéndose valores de profundidad corrosión comprendidas en un intervalo de 2.0 y 5.0 $\mu\text{m}/\text{año}$.

3.4 Curvas de polarización cíclicas

Se han realizado curvas de polarización cíclicas a todas las probetas una vez transcurridos los 232 días en los que las probetas han estado sometidas a ambiente anóxico, con el fin de conocer los valores experimentales de las pendientes de Tafel, además de estudiar la susceptibilidad a la corrosión por picadura. El barrido de potencial se ha

realizado desde -1200 mV hasta 800 mV_{Ag/AgCl}. En la **Figura 6** se presenta la curva de polarización realizada a la muestra E11. El promedio de todos los ensayos para la b_c es de 210 mV dec⁻¹, valor coincidente con la bibliografía [12-14].

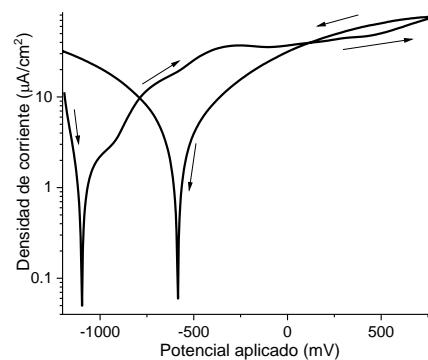


Figura 6. Curva de polarización de la muestra E11.

Tras los ensayos electroquímicos, se procedió a la rotura de las probetas de hormigón para el examen superficial de las barras, las cuales presentan un deterioro localizado en forma de picaduras y manchas de óxido, como puede apreciarse en la **Figura 7**. En cada barra se han detectado una media de 3-4 picaduras como las que se muestran en dicha imagen.



Figura 7. Detalle de la corrosión encontrada en la barra E11.

3.5 Obtención de los parámetros de Tafel

Se ha construido un diagrama de Evans a partir de los valores de potencial medidos y de las velocidades de corrosión calculadas. Todos los valores se encuentran distribuidos a lo largo de toda la gráfica, si bien, puede observarse que existe una mayor población de datos asociados a muestras que no contienen cloruros en la zona inferior izquierda de la gráfica, la cual está asociada con menores velocidades de corrosión y mayores potenciales. De forma inversa ocurre para las muestras que contienen un 2% de cloruros, para las cuales existe una mayor población en la zona superior izquierda de la gráfica, lo que conlleva mayores velocidades de corrosión y menores potenciales.

Mediante un ajuste matemático en el que se han incluido todos los datos considerados como una única población, se ha realizado un ajuste a una función de Tafel donde se ha incorporado el efecto de la corriente límite, i_{lim} :

$$i_{corr} = \frac{i_c}{1 + \frac{i_c}{i_{lim}}} \quad (5)$$

Se ha calculado una constante de Tafel catódica $b_c=180$ mV dec⁻¹, la cual coincide tanto con los valores

calculados experimentalmente a partir de las curvas de polarización cíclicas como con los encontrados en bibliografía [12-14]. El valor de la corriente límite es $i_{lim} = 0.98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La mayor parte de los valores se encuentra en el intervalo establecido entre el doble y la mitad de la curva de ajuste. Los valores que no se encuentran dentro de este intervalo, en muchos de los casos se corresponden con los obtenidos al inicio del ensayo, donde existía una pequeña cantidad de oxígeno en el hormigón debida a la fabricación de las probetas. Además, se ha medido la resistividad de las probetas en el ambiente anóxico mediante el método de Wenner [15, 16], obteniéndose valores comprendidos entre 160-210 $\Omega^*\text{m}$, corroborando que el proceso corrosivo no está controlado por la resistividad del hormigón.

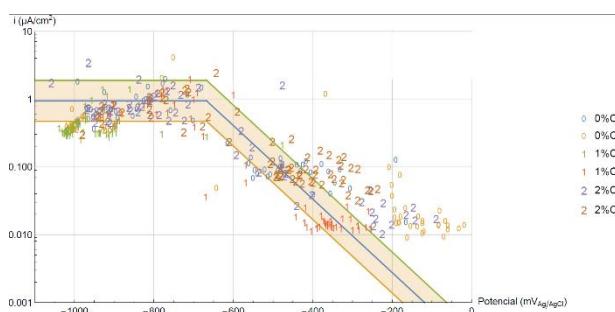


Figura 8. Diagrama de Evans práctico.

4.- CONCLUSIONES

Las principales conclusiones obtenidas son:

Existe una gran reproducibilidad entre las 3 técnicas utilizadas para la medida de la R_p y posterior cálculo de la velocidad de corrosión.

1. En condiciones anóxicas los potenciales medidos se encuentran durante prácticamente todo el ensayo por debajo de $-350 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$, incluso aunque las velocidades de corrosión calculadas muestren un comportamiento pasivo de la probeta.
2. La velocidad de corrosión calculada y la pérdida de sección por corrosión son independientes de la cantidad de cloruros que contengan las muestras.
3. Los resultados experimentales representados en un diagrama tipo Evans han permitido afirmar que la corriente límite es $i_{lim} = 0.98 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Además, también se ha calculado la constante de Tafel catódica $b_c = 180 \text{ mV dec}^{-1}$, la cual está de acuerdo con los valores encontrados en bibliografía y con los valores experimentales obtenidos mediante la curva de polarización cíclica.

5.- AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer a la Agencia Estatal Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) por el proyecto PIE 201860E005.

6.- BIBLIOGRAFÍA

1. Hou, B., et al., *The cost of corrosion in China*. npj Materials Degradation, 2017. **1**(1): p. 4.
2. Xia, J., et al., *Numerical simulation of steel corrosion in chloride contaminated concrete*. Construction and Building Materials, 2019. **228**: p. 116745.
3. Schueremans, L., D. Van Gemert, and S. Giessler, *Chloride penetration in RC-structures in marine environment – Long term assessment of a preventive hydrophobic treatment*. Construction and Building Materials, 2007. **21**(6): p. 1238-1249.
4. Val, D.V. and M.G. Stewart, *Life-cycle cost analysis of reinforced concrete structures in marine environments*. Structural Safety, 2003. **25**(4): p. 343-362.
5. Zhu, W., et al., *Influence of long-term chloride diffusion in concrete and the resulting corrosion of reinforcement on the serviceability of RC beams*. Cement and Concrete Composites, 2016. **71**: p. 144-152.
6. Wei, J., et al., *Corrosion Evolution of Steel Reinforced Concrete Under Simulated Tidal and Immersion Zones of Marine Environment*. Acta Metallurgica Sinica-English Letters, 2019. **32**(7): p. 900-912.
7. Lambert, P., C.L. Page, and P.R.W. Vassie, *investigations of reinforcement corrosion .2. Electrochemical monitoring of steel in chloride-contaminated concrete*. Materials and Structures, 1991. **24**(143): p. 351-358.
8. Page, C.L., P. Lambert, and P.R.W. Vassie, *investigations of reinforcement corrosion .1. The pore electrolyte phase in chloride-contaminated concrete*. Materials and Structures, 1991. **24**(142): p. 243-252.
9. Tinnea, R., *Corrosion in Public Aquariums*. Materials Performance, 2015. **54**(10): p. 38-41.
10. C. Andrade, C.A., *On-site measurements of corrosion rate of reinforcement*. Construction and Building Materials, 2001. **15**: p. 141-145.
11. Caneda-Martínez, L., et al., *Reuse of coal mining waste to lengthen the service life of cementitious matrices*. Cement and Concrete Composites, 2019. **99**: p. 72-79.
12. Walsh, M.T. and A.A. Sagues, *Steel Corrosion in Submerged Concrete Structures-Part 1: Field Observations and Corrosion Distribution Modeling*. Corrosion, 2016. **72**(4): p. 518-533.
13. Della Pergola, A., et al., *Numerical Modeling of Initiation and Propagation of Corrosion in Hollow Submerged Marine Concrete Structures*. Corrosion, 2013. **69**(12): p. 1158-1170.
14. Gulikers, J., *Theoretical considerations on the supposed linear relationship between concrete resistivity and corrosion rate of steel reinforcement*. Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosion, 2005. **56**(6): p. 393-403.
15. Sanchez, J., et al., *Determination of reinforced concrete durability with on-site resistivity measurements*. Materials and Structures, 2017. **50**(1).
16. Wenner, F., *A method for measuring earth resistivity*. Journal of the Franklin Institute, 1915. **180**(3): p. 373-375.

INFLUENCIA DEL ACABADO SUPERFICIAL TRAS UN PROCESO DE TORNEADO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN POR PICADURAS DE ACEROS INOXIDABLES DÚPLEX

E.Silveira¹, M.Juan¹, M.Insausti¹, I. Aldabaldetreku²

¹TECNALIA, Basque Research and Technology Alliance (BRTA), Mikeletegi, Pasealekua, 2 20009, Donostia-San Sebastián, Spain. elena.silveira@tecnalia.com

²HADIMEK, Polígono Industrial Itziar, Parcela 4 (F) - Pab. 1, 20829, Itziar, Spain

Resumen: La resistencia a la corrosión por picaduras de dos aceros tipo dúplex, con dos acabados superficiales diferentes, se ha evaluado mediante la norma ASTM G150, determinando la temperatura crítica de picadura (critical pitting temperature-CPT). Se ha comparado el acabado superficial generado tras un proceso de “torneado” con un acabado “pulido” ANSI600 grit con el objetivo de determinar si el acabado “torneado” tiene influencia en la resistencia a la corrosión por picaduras de aceros tipo dúplex. A pesar de que el acabado “torneado” presenta una mayor rugosidad que el acabado “pulido” no se aprecian diferencias significativas en los valores medios de CPT entre ambos si bien si se ha observado una mayor dispersión en los valores en el caso del acabado “torneado”.

Palabras clave: Dúplex, superdúplex, acabado superficial, torneado, temperatura critica de picadura, CPT, ASTM G150.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables dúplex y superdúplex presentan una excelente combinación de resistencia mecánica y resistencia a la corrosión en diversos entornos agresivos, por lo que se emplean en numerosas aplicaciones industriales. Sin embargo, estos aceros son susceptibles de sufrir corrosión por picadura al producirse la rotura de su capa pasiva. Por este motivo conocer la resistencia a la corrosión localizada se considera de gran importancia en las aplicaciones de los aceros dúplex y superdúplex [1].

Entre los factores que afectan la resistencia a la corrosión por picadura de los aceros inoxidables, se considera que la rugosidad superficial es un parámetro crítico. Existen diversas investigaciones en las que se ha estudiado la relación entre la rugosidad y la corrosión por picaduras evaluándose parámetros como el potencial de picadura y la temperatura critica de picadura. [2][3][4]. Sin embargo, se requieren nuevos estudios adicionales que permitan conocer mejor esta relación.

El objetivo principal del presente trabajo es evaluar la influencia del acabado superficial que genera un proceso de mecanizado de torneado sobre la resistencia a la corrosión por picaduras y su comparación con un acabado pulido.

Para ello se determinará la temperatura crítica de picadura (CPT) de acuerdo con la norma ASTM G150 de probetas torneadas y se compararán los resultados con probetas con acabado superficial de pulido.

El torneado se aplica en diversos componentes ingenieriles, como las bridas de unión de tubería para entornos *subsea*.

2. MATERIALES Y PROBETAS

Las aleaciones estudiadas han sido el acero inoxidable dúplex F51 (UNS S31803) y el acero inoxidable superdúplex F55 (UNS S32760).

En la Tabla 1 se muestra la composición química de cada una de las aleaciones.

Tabla 1: Composición química aleaciones

	Referencia	
Wt%	F51	F55
C	0,019	0,021
Si	0,5	0,27
Mn	0,71	0,55
P	0,027	0,025
S	0,001	0,0005
Cr	22,79	25,65
Mo	3,3	3,47
Ni	5,18	7,41
Cu	-	0,56
N	0,161	0,255
W	-	0,53

De cada una de las aleaciones se ha estudiado dos acabados superficiales diferentes: el acabado tras un proceso de mecanizado (torneado), que representa un componente real (brida para entorno *subsea*) y el acabado ANSI600 grit (pulido) como acabado de referencia [5]. Para el estudio se prepararon probetas de dimensiones 30x30x5 mm de cada uno de los materiales. Una vez cortadas las probetas se mecanizó una de las caras mediante torneado para reproducir el acabado superficial que presentaría un componente real (referencia torneado). Las probetas con acabado de pulido (referencia pulido) fueron sometidas a una secuencia de

lijado y pulido con diferentes papeles abrasivos finalizando el proceso de preparación en un papel de carburo de silicio grit P1200. (ANSI 600).

Finalmente, todas las probetas fueron desengrasadas y limpiadas con etanol y agua destilada. La figura 1 muestra el aspecto de ambos tipos de probetas.

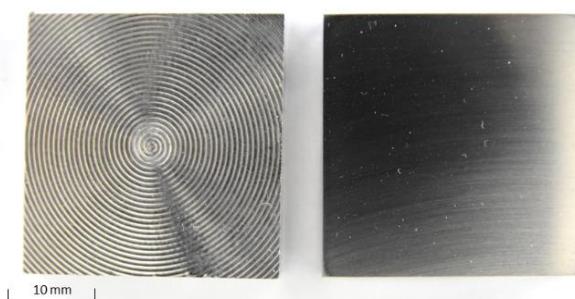


Figura 1. Aspecto probeta con acabado torneado y pulido.

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1. Medida de la rugosidad superficial

Se ha evaluado la rugosidad de cada referencia mediante perfilometría de contacto (Dektak 150).

Las medidas de los perfiles se han realizado bajo las siguientes condiciones:

- Rango: 524 μm
- Nº de perfiles 3
- Longitud huella: 4000 μm (referencia pulido) /12500 μm (referencia torneado)
- Filtre Cutoff: 800 μm (referencia pulido) /2500* μm (referencia torneado).
- Fuerza punta: 3,00 mg

3.2. Morfología de la superficie

La morfología de la superficie se observó y analizó previamente al ensayo mediante microscopía electrónica de barrido (MEB, JEOL JSM-5910LV).

3.3. Temperatura crítica de picadura.

La temperatura crítica de picadura se determinó aplicando el método descrito en la norma ASTM G150. Las probetas fueron expuestas a una solución de 1M NaCl. La temperatura de la solución se incrementó a una velocidad de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Antes de comenzar el barrido de temperaturas, la muestra se polarizó a 700 mV respecto al electrodo de referencia de calomelanos (25°C). La CPT se define como la temperatura a la cual la densidad de corriente excede 100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante más de 60 segundos. Los ensayos se hicieron por triplicado.

4.- RESULTADOS

4.1. Rugosidad y morfología de las superficies.

Las tablas 2 y 3 muestran los parámetros R_a y R_z de las medidas realizadas.

Las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido muestran el aspecto de cada una de las superficies estudiadas (Figuras 2-9).

Tabla 2. Valores medios obtenidos del parámetro R_a

R_a	Referencia	Media	Desv.Std
	(nm)	(nm)	
F51_Torneado	8.923	41	
F51_Pulido	52	5	
F55_Torneado	9.387	217	
F55_Pulido	42	4	

Tabla 3. Valores medios obtenidos del parámetro R_z

R_z	Referencia	Media	Desv.Std
	(nm)	(nm)	
F51_Torneado	40.940	2.295	
F51_Pulido	619	114	
F55_Torneado	42.388	1.985	
F55_Pulido	555	90	



Figura 2. Referencia F51 Torneado x50.

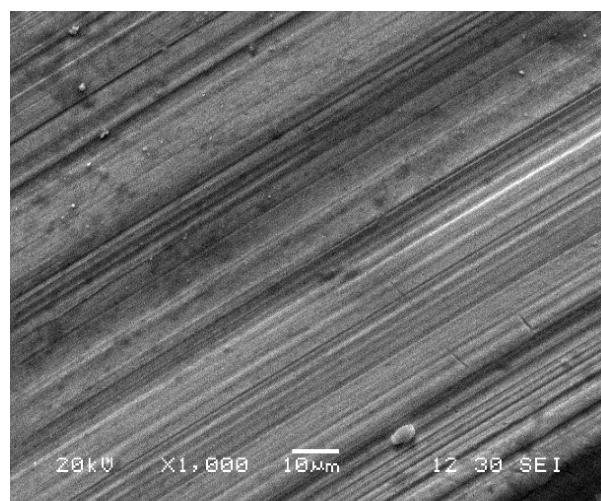


Figura 3. Referencia F51 Torneado x1000

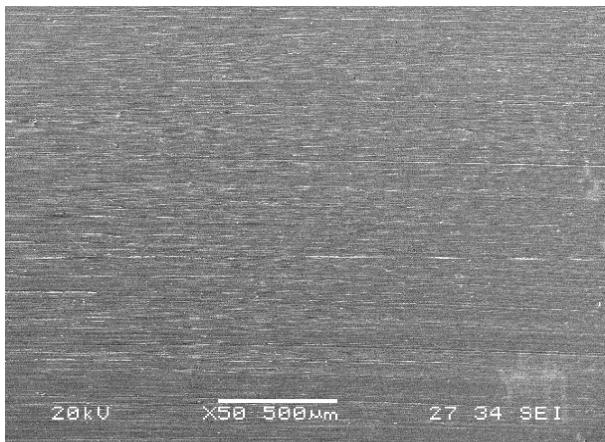


Figura 4. Referencia F51 Pulido x50.

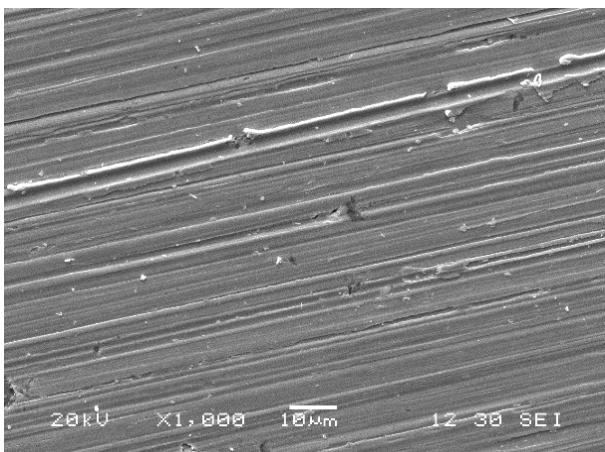


Figura 5. Referencia F51 Pulido x1000.

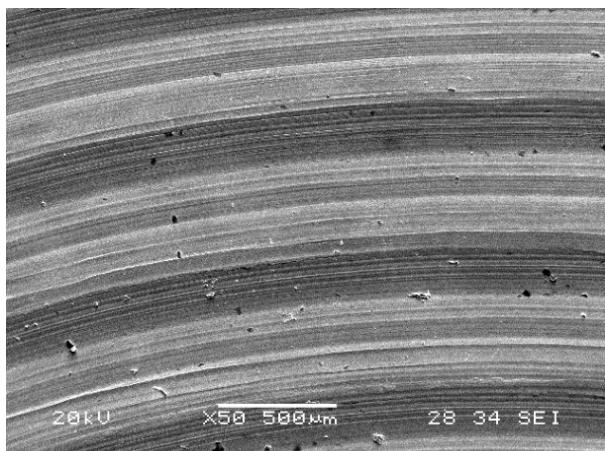


Figura 6. Referencia F55 Torneado x50.

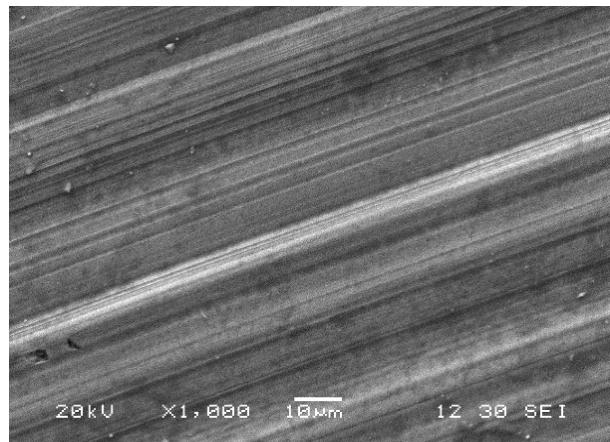


Figura 7. Referencia F55 Torneado x1000

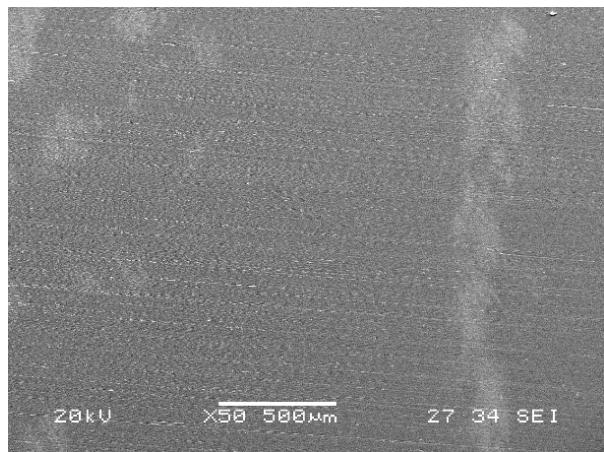


Figura 8. Referencia F55 Pulido x50.

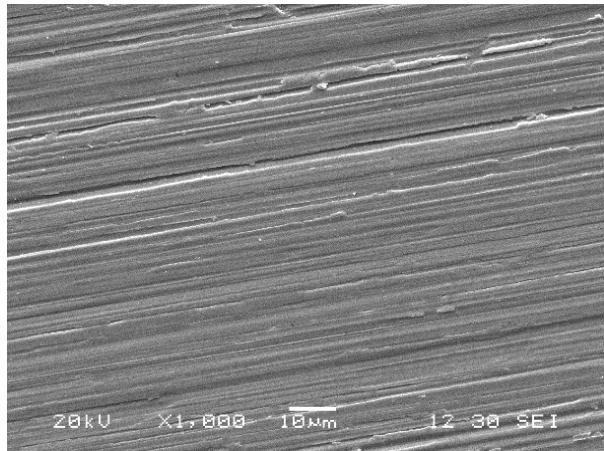


Figura 9. Referencia F55 Pulido x1000.

4.2. Temperatura crítica de picadura.

La tabla 4 muestra los resultados obtenidos en el valor de CPT de cada uno de los ensayos, así como el valor de la media y la desviación estándar de las tres medidas realizadas.

Tabla 4. Valores CPT obtenidos.

Referencia	F51 pulido	F51 torneado	F55 pulido	F55 torneado
CPT (°C)	59	57	87	78
	58	69	90	88
	60	58	93	89
Media	59	61	90	85
DesvStand	1	7	3	6

5.- DISCUSIÓN

El acabado superficial tras un torneado presenta una morfología en la que se aprecian marcas en forma de surcos y una rugosidad media R_a de 8.923 ± 4 y 9.387 ± 217 nm en las aleaciones F51 y F55 respectivamente. Por otro lado, el acabado pulido presenta una morfología sin relieves a la magnificación analizada de 50 aumentos, con unas rugosidades medias de R_a de 52 ± 5 y 42 ± 4 nm en las aleaciones F51 y F55 respectivamente.

La morfología de las superficies analizadas a mayores aumentos ($\times 1000$) de ambos acabados (torneado y pulido) es similar, pudiéndose observar surcos relativamente finos con zonas en las que se aprecia deformación plástica y arranque de material.

Los valores de CPT obtenidos para cada una de las aleaciones estudiadas mediante el método ASTM G150 han sido de $59 \pm 1^\circ\text{C}$ y $61 \pm 7^\circ\text{C}$ para las referencias pulido y torneado respectivamente en la aleación F51 y de $90 \pm 3^\circ\text{C}$ y $85 \pm 6^\circ\text{C}$ para la aleación F55.

A pesar de la diferencia en la morfología de los dos acabados observada a simple vista y a pocos aumentos, así como los valores de rugosidad de ambos acabados, no se han observado diferencias significativas en los valores obtenidos de temperatura crítica de picadura para ambos acabados.

La principal diferencia, además del distinto comportamiento de ambas aleaciones, se encuentra en la dispersión de los valores obtenidos. En ambos materiales se han obtenido en los valores con referencia pulido valores de CPT relativamente homogéneos mientras que los valores obtenidos en la referencia torneado de ambas aleaciones han presentado una mayor dispersión.

6.- CONCLUSIONES

Se ha utilizado la técnica ASTM G150 para determinar la resistencia a la corrosión por picaduras de dos aceros inoxidable tipo dúplex con diferentes acabados superficiales.

El acabado superficial “torneado” en ambas aleaciones estudiadas presenta una rugosidad dos órdenes de magnitud mayor que el acabado “pulido”.

No obstante, los valores de CPT obtenidos en cada aleación han sido similares para ambos acabados, aunque se ha observado una mayor dispersión en los valores obtenidos en el acabado “torneado”.

Puede concluirse por tanto que, no se ha encontrado que el acabado superficial torneado analizado influya de manera significativa en la temperatura crítica de picadura de los materiales estudiados, determinada mediante el método ASTM G150.

7.- REFERENCIAS

- [1] Kamdar, M. H., “Embrittlement by Liquid and Solid Metals”, Ed. The Metallurgical Society, 1984.
- [2] Troels Mathiesen, et al. Influence of various surface conditions on pitting corrosion resistance of stainless

steel tubes type EN1.4404. NACE Corrosion 2006, paper 06095.

- [3] Torben S. Nielsen, Troels Mathiesen, Jan Elkjaer Franstsen. Pitting corrosion resistance of electropolished seamless stainless steel tubes type EN 1.4404. NACE Corrosion 2007, paper 07194.
- [4] Alisina Toloei, Vesselin Stoilov, Derec Northwood. The Relationship Between Surface Roughness and Corrosion. Conference Paper · November 2013 DOI: 10.1115/IMECE2013-65498
- [5] ASTMG5: Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements.

¿POR QUÉ NO SE PRESTA SUFFICIENTE ATENCIÓN A LA CORROSIÓN? WHY DO WE STILL NOT PAY SUFFICIENT ATTENTION TO CORROSION?

M. V. Biezma-Moraleda¹, P. Linhardt²

¹ Universidad de Cantabria, Escuela Técnica Superior de Náutica. Dique de Gamazo, 1 Santander, Spain,
biezmv@unican.es

²Technische Universität Wien, Viena, Austria,

Resumen: En este artículo, nos proponemos invitar a la reflexión sobre por qué no se presta suficiente atención a los problemas relacionados con la corrosión de los componentes o estructuras metálicas. Los casos prácticos de corrosión que podemos observar en nuestra vida cotidiana se presentan como ejemplos de las diferentes percepciones de los fenómenos observados en cuanto a fallos o diseño deficiente. Concluimos que la conciencia de la corrosión es necesaria para todos los que participan en la vida de un componente, desde la fase de especificación, pasando por la fabricación, hasta el tiempo en servicio, para lograr una solución técnica económicamente optimizada para una funcionalidad deseada. Se identifican algunos aspectos para mejorar la conciencia en la educación, en la industria y en su interacción.

Palabras clave: corrosión, mentalización, inspección visual, mantenimiento, impacto

Abstract: In this paper, we intend to invite reflection on why insufficient attention is paid to the problems associated with the corrosion of metallic components or structures. Practical corrosion cases that we may observe in our daily life are presented as examples for different perceptions of the observed phenomena in terms of failure or poor design. We conclude that all who participate in a component's lifetime, from the specification phase over manufacturing through the time in service, in order to achieve an economically optimized technical solution for a desired functionality, require awareness of corrosion. Some aspects for improving the awareness are identified in education, in industry, and in their interaction.

Key words: corrosion, awareness, impact, visual inspection, maintenance

1. INTRODUCTION

Corrosion is a ubiquitous and costly problem for the society and, in particular, a variety of industries is involved in. Understanding and reducing the cost of corrosion remain primary interests for corrosion professionals and relevant asset owners without forgetting the additional impact as social and environmental. Therefore, the term "corrosion costs" includes all corrosion impact, particularly relevant to decision makers in the industry and government. The report of Uhlig [1] and the method of Hoar [2] have been the basis to study corrosion cost in several countries. Currently, corrosion costs for industrial countries are estimated by ca 3.5% of the gross domestic product [3-4], wherein the transportation and electronics industries generate the highest costs [4]. However, corrosion cost estimation is not easy and requires quite some efforts from all involved parts [5-7].

The fault of knowledge about corrosion phenomena, an absence of interest on it, a lack of inspection or erroneous protocol and fault of maintenance are the main reasons for corrosion being still a problem pending to get under control. There are so many signs of corroded components, structures, even with visually dramatic appearance, that could be the first alarm to act against corrosion. However, this ideal scenario is not true, although we are living in the 21th century. Therefore, the things are nor running fine [8].

The main aim of this paper is to invite the reflection of why sufficient attention is not paid to the problems entailed by corrosion of metallic components or

structures, using some photos of our day-to-day practical cases as examples and for visualization.

2. PRACTICAL CASES

2.1. Roof sheet of galvanized steel

Figure 1 presents the view of a roof made from galvanized steel, observed in rural, alpine area. Although its visual appearance looks catastrophic, it is still free of leaks. *A case of corrosion failure?*



Figure 1. Roof made from galvanized steel, after years of service in rural, alpine climate.

2.2. Handrail at Sardinero beach

The city of Santander in the north of Spain is exposed to the coastal climate controlled by the Cantabric sea. Over the years, the handrails of Sardinero beach were destroyed by corrosion. In a kind of "maintenance" work, coating was applied on corroded surfaces and/or old paint without pretreatment. Within short time, the

un-esthetic and safety critical situation re-appeared (Figure 2). *How can this happen?*

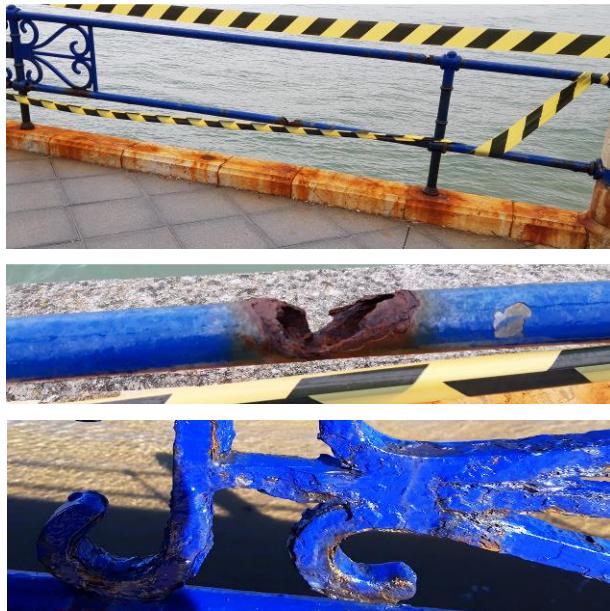


Figure 2. Second Sardinero beach corroded handrail. From top: General view, broken pipe detail, corrosion products underneath the coating. (View after maintenance work).

2.3. Supermarket trolleys

Trolleys such as the one in Figure 3, from a particular producer, developed unsighted appearance after (compared to other products) relatively short time in service, in supermarkets at various locations. *A case of poor material selection?*



Figure 3. Supermarket trolley with severe indications of corrosion (e.g. detail right), giving an untidy impression.

2.4. Kaplan turbines in a hydropower plant

Few months after taking in service, turbine runners made from nickel-aluminium bronze (NAB) developed green spots - obviously accumulations of corrosion products covering localized loss of material, see Figure 4. The fresh water of very low salinity indicates evanescent corrosiveness for NAB, not explaining this phenomenon. In addition, the galvanic coupling to the runner ring made of stainless steel (SS) is generally known to be a feasible technical solution in fresh water. *A case of poorly produced cast material?.*



Figure 4. Kaplan runner enclosed by the runner ring (left), with numerous green tubercles (middle) covering pit-like metal loss of several mm diameter (right).

3. HOW MUCH CORROSION PROTECTION DO WE NEED?

By looking into ISO 8044 [9], we learn that corrosion is defined as the reaction of a (metallic) material, which may (not will!) lead to failure. Only if corrosion phenomena impair the function of a component or a whole system, we should speak about a corrosion failure. In other words, corrosion appears acceptable as long as the function of a system is not compromised. This reflects the fact that nearly all our metallic construction materials tend to react with the natural environment and therefore are prone to corrosion – but luckily, this does not automatically imply failures.

Based on these considerations, when designing a component, we should first ask: What is the functionality of the component, what could be the consequence of a failure, and what is the desired lifetime? Not only mechanical integrity is of importance: Visual appearance is another frequently desired functionality; the kind of corrosion products may be of importance with respect to contamination of the component's environment; the possible mode of failure (pitting/uniform corrosion, ductile/brittle fracture) may be relevant; maintainability and its related costs must be considered.

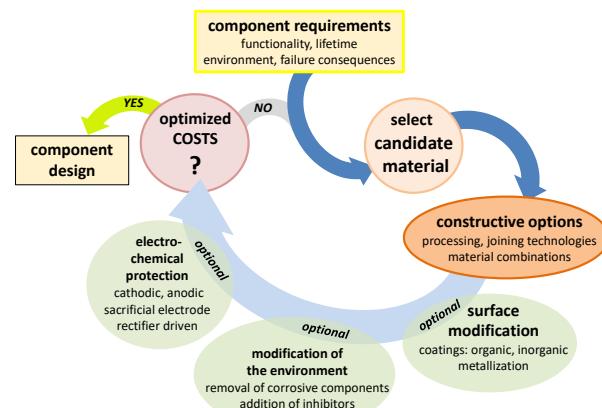


Figure 5. Flowchart of component/system design, considering all basic technical options of corrosion protection and cost optimization.

Finally, a profile of requirements must be defined and, by taking into account the environment of an application, an economically viable combination of material, its processing technology, and feasible corrosion protection method must be chosen, promising to fulfil the requirements. Figure 5 visualizes this complex process of optimization.

In this sense, the practical case #1 does not represent a failure scenario, considering tightness of the roof being its function, and its esthetic aspect being not relevant. The rusty appearance is just a corrosion phenomenon indicating the approaching end of lifetime. Lifetime was pre-determined by material selection for the exposition class of this particular climate with respect to atmospheric corrosion, and could be estimated from suitable data sources.

By looking at practical case #2 we may analyze: The original design of the handrails had two functionalities: Mechanical integrity (safety) and visual appearance (decorative). We do not know about the desired lifetime, but the designers decided on carbon steel/cast iron plus coating. This inevitably implies the need of regular maintenance intervals for extending lifetime in coastal environments to timespans relevant in public installations (typ. 50+ years). Refurbishment was decided at a stage with rather high degree of corrosion damage and only the decorative functionality was taken into account. Presumably by lack of awareness, lack of expertise in proper coating application, and by ignoring the critical aspect of structural integrity, the costs of this painting must be recorded as financial losses.

In case #3, the visual appearance of such trolleys is of great importance for the image of any supermarket chain. Thus, although the mechanical integrity is not affected at all, this case may be indeed considered a failure: The trolleys look disgusting. It is inviting to blame poor material selection the cause for failure, but galvanized steel rods with a transparent coating, as was chosen in this case, is also the technical solution of the long living competitor's products. In fact, in this case, the coating was found much thicker, providing some extra protection against the mechanical impacts during harsh service life in a supermarket. However, after some investigation, it turned out that it is common for supermarkets to bring their trolleys to cleaning services from time to time, where an alkaline washing solution is applied at elevated temperature. The thick coating material is unfortunately susceptible to spontaneous environmental stress cracking under the washing condition. Alkaline solution gets entrapped in cracks and underneath the coating. The galvanized zinc in contact with alkaline substance corrodes by time, creating the untidy aspect (Figure 2, right). We may assume that the selection of the coating was done without awareness of the application-typical washing procedure and/or its potential effect on the selected coating. Thus, this case represents unsuitably selected corrosion protection.

By contrast, in case #4, the selected kind and combination of materials (NAB and SS) was approved

by experts for this kind of application, and there exists positive experience for this technical solution. Consequently, it is obvious to question the material quality, particularly since NAB is a cast alloy of complex microstructure and casting conditions might influence its properties. However, it quickly became clear that the material was of regular quality. It required some research to find the root cause for the indications of corrosion being related to microbial activity: Specific biofilm had developed on the SS runner ring, making it virtually much more noble than the NAB and thus creating an efficient galvanic couple [10]. Such a kind of microbially influenced corrosion has neither been identified before in such an application, nor was the mechanism published at that time. Moreover, it is impossible to predict this phenomenon from chemical and microbiological water analyses. Therefore, we may conclude that the design of the turbines was basically correct, considering the state of knowledge at that time. Nevertheless, there developed a corrosion phenomenon potentially leading to failure, which was noted at an early state thanks to the operator's awareness of corrosion. This case must be considered one of the unavoidable cases of corrosion: It is the tuition fee we have to pay sometimes, if we consciously or unconsciously create new corrosion systems, which we are unable to describe completely, and for which experience is lacking. However, we should do our best to learn from such lessons, ideally by disseminating publicly this gain in knowledge.

4. CONCLUSIONS

Basically, all our metallic materials react with the environment in their application, i.e. they corrode. This lies in the nature of the metals used, it is predetermined by thermodynamics. However, luckily, this does not necessarily imply corrosion failures. In many corrosion systems, defined by material, environment and operating conditions, the reaction results in protective or passive layers, which cause the corrosion process to slow down such that component lifetimes are achieved which are acceptable in the particular application. Alternatively, protective measures such as coatings, inhibitors, or electrochemical protection, may be taken to reach this goal. When designing a system, the economically most effective technical solution with maximum performance is wanted and its cost must be considered unavoidable at the current state of technology.

Although this strategy sounds simple, reality of material application is far from operating at the economical optimum. This is demonstrated in cost of corrosion studies over and over again and appears ironic because our knowledge on corrosion is increasing day by day, taken the raising numbers of related publications.

Out of doubt, research must go on, not only in designing new materials, but also in developing and improving models for lifetime prediction for all kinds of applications. The latter is a challenging task in view of

the complexity of the real world, and it requires efficient transfer of practical experience from real life to research institutions. However, this is just one side of the coin.

The other side of the coin is the lack of transfer of existing knowledge to practical life: Too many corrosion failure cases could be avoided by applying already existing knowledge. This is not only observed by the authors day by day in routine failure cases or just by observation in the street [11], it is also noted in studies and surveys [4].

The problem of transferring scientific knowledge to practical application is not unique to corrosion, but it plays a crucial role there. This is challenging for both, academic institutions and companies. No doubt, education could be improved since we are missing the topic of corrosion in too many technical curricula. It is not the expert level which is required, at least awareness of the phenomena and basics of the existing control technologies should be conveyed. Conversely, the management in related business units should have a minimum understanding for the issue and particularly for the consequences of ignoring it - which are economically, at the end.

Finally, please consider what we tried to exemplify by the cases presented here:

Look around you and see it, BE AWARE OF CORROSION!

5. REFERENCES

- [1] Uhlig, H. H. (1950) The cost of corrosion to The United States. *Corrosion* 6, 29–33.
- [2] Hoar, T. P. (1976) Corrosion of metals: Its cost and control. *Proc. Roy. Soc.* 348, 1–18.
- [3] Schmitt, G.; Schütze, M.; Hays, G.F.; Burn, W.; Han, E.-H.; Pourbaix, A.; Hacobson, G. “Global Needs for Knowledge Dissemination, Research, and Development in Materials Deterioration and Corrosion Control”; World Corrosion Organization (WCO): New York, NY, USA, 2009.
- [4] Hou, B., Li, X., Ma, X., Du, C., Zhang, D., Zheng, M., Xu, W., Lu, D., Ma, F. (2017) The cost of corrosion in China. *npj Mater. Degrad.* 1, 1–10 .
- [5] Biezma M. V., San Cristóbal, J. R. (2005) Methodology to study cost of corrosion, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 40:4, 344-352.
- [6] Biezma M. V., San Cristóbal, J. R. (2006) Letter to the Editor: Is the Cost of Corrosion Really Quantifiable?, *CORROSION*. 62:12,1051-1055.
- [7] Koch, G., Varney, J., Thompson, N., Moghissi, O., Gould, M., Payer, J. (2016). International measures of prevention, application and economics of corrosion technologies study (impact). In: Technical report, NACE international.
- [8] Javaherdashti, R. (2000), How corrosion affects industry and life, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 47:1,30-34.
- [9] ISO 8044:2020: Corrosion of metals and alloys – Basic terms and definitions, ISO/TC156 Corrosion of metals and alloys, 5th ed., ISO Publications,
- [10] Linhardt, P. (2015), Unusual corrosion of nickel-aluminium bronze in a hydroelectric power plant, *Materials and Corrosion*, 66:12, 1536-1541.
- [11] Biezma, M. V., Linhardt, P., Berlanga, C. (2019), Teaching methods outside the classroom: student's experience, *Proceedings. 11th International Conference On Education And New Learning Technologies, EDULEARN19*, 10391-10395.

CORROSION RESISTANCE OF ZK40 MAGNESIUM ALLOYS MODIFIED WITH INDIVIDUAL RARE EARTH ELEMENTS AND CALCIUM OXIDE ADDITION

R.H. Buzolin^{1,2,3}, M. Mohedano^{3,4}, C. Blawert³, C.L. Mendis^{3,5}, H. Pinto⁶, N. Hort³

¹Christian Doppler Laboratory for Design of High-Performance Alloys by Thermomechanical Processing,
8010 Graz, Austria, ricardo.buzolin@tugraz.at

²Institute of Materials Science, Joining and Forming at Graz University of Technology, 8010 Graz, Austria

³Magnesium Innovation Centre, Helmholtz-Zentrum Geesthacht, D 21502, Geesthacht, Germany

⁴Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad
Complutense, 28040 Madrid, Spain

⁵Brunel Centre for Advanced Solidification Technology, Brunel University London, Middlesex UB8 3PH,
Uxbridge, UK

⁶Department of Materials Engineering, University of São Paulo, 13563-120, São Carlos, Brazil

Abstract: The effect of individual additions of calcium oxide (CaO), Gd, Nd and Y was investigated on the microstructure and corrosion resistance of the as-cast ZK40 alloy. The microstructural features were analysed using scanning electron microscopy. Electrochemical Impedance Spectroscopy, hydrogen evolution and weight loss under immersion in 0.5 wt.% NaCl solution were used to evaluate the corrosion behaviour. The corrosion behaviour was enhanced with the addition of CaO and Gd. The addition of Nd is detrimental to the corrosion resistance of the ZK40. More general corrosion is observed for the ZK40-CaO, while severe localised corrosion occurs for the ZK40-Nd.

Keywords: magnesium alloys, corrosion resistance, rare earth, calcium oxide, hydrogen evolution.

1. INTRODUCTION.

Mg alloys are lightweight structural materials with promising applications in the automotive and aerospace industry. However, Mg alloys usually have relatively low corrosion resistance, which is one of the main obstacles that impede their use [1]. Several approaches have been developed to enhance the corrosion resistance of Mg alloys. The effect of the addition of rare earth on the corrosion behaviour has yet not been fully understood [2]. Compared with the AZ alloys, the eutectic phases in ZE41 are reported not to play the role of corrosion barrier retarding the progress of the corrosion [3]. The small addition of rare earth (RE) elements to the ZK alloys can alter the microstructure and therefore can modify the mechanical properties and give satisfactory corrosion resistance. It is reported that the addition of rare-earth (RE) elements and alkaline metals to Mg alloys improves the corrosion resistance [4],[5]. Ca enhances the corrosion resistance of Mg alloys through the modification of the oxide layer [6], [7]. However, the increase of Ca additions significantly influences the anodic and cathodic polarisation to the detriment of the corrosion resistance [8]. This work investigates the role of individual rare earth elements as well as CaO on the corrosion resistance of ZK series alloys. The microstructural features are correlated to the corrosion behaviour.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE.

The alloys were prepared with pure Mg, Zn, CaO, Nd and master alloys Mg 10 wt.% Y, Mg 4 wt.% Gd and Mg-33 wt.%Zr (Zirmax®). Mg was molten in an electric resistance furnace and held at 750 °C, and alloying

elements were added to the melt and stirred for 10 min. The melt was then poured into a preheated thin-walled steel mould held at 660 °C for 15 min. Then, the mould was immersed into at a rate of 10 mm/s until the top of the melt was in line with the cooling water. The ingots had a bottom diameter of 250 mm and a height of 300 mm. The indirect casting procedure was adopted to provide a homogeneous microstructure [9]. Table 1 shows the actual compositions of the alloys prepared for this investigation measured with X-ray fluorescence (Zn and Gd) and spark analyser (Ca, Cu, Fe, Nd, Ni, Y, Zr).

Table 1. Chemical compositions of the investigated alloys. ‘ADD’ corresponds to Ca, Gd, Nd and Y for the corresponding alloys. Fe, Cu and Ni are given in ppm. Other elements are provided in wt.%.

Alloys	Zn	Zr	‘ADD’	Fe	Cu	Ni
ZK40	5.0	0.53	-	11	14	13
ZK40-CaO	4.4	0.34	1.2	14	16	14
ZK40-Gd	4.5	0.55	1.7	7	29	<30
ZK40-Nd	4.7	0.55	2.5	11	15	28
ZK40-Y	4.10	0.33	1.12	4	29	<2

Conventional metallographic observations was performed with a final polishing using OPS with 1 µm diamond suspension. The samples for hydrogen evolution, weight loss and impedance were not encapsulated and grounded to P2500, without polishing. Scanning electron microscopy (SEM) was performed using a Zeiss FEG-SEM Ultra 55 and a Tescan Vega3 SEM using BSE and SE electron mode operating at 15 kV. The area fraction of precipitate was determined using a minimum of five BSE micrographs analysed using the software ImageJ®.

Hydrogen evolution measurements were performed in 0.5 wt.% NaCl naturally-aerated solution for up to 10 days for the ZK40, ZK40-CaO, ZK40-Gd and ZK40-Y alloys. Due to the fast corrosion of the ZK40-Nd, the experiments were interrupted after 4 days. Immersion tests were performed for 4 h, and 24 h in 0.5 wt.% NaCl naturally-aerated solution in order to investigate the initiation of the corrosion process. The corroded surface was investigated with SEM after the removal of the corrosion products by cleaning in a solution containing 200 g/L CrO₃ at room temperature for 5-10 min following the ASTM standard G1-90, Designation C5.2. Weight loss measurements were performed after immersion for 10 days for the ZK40, ZK40-CaO, ZK40-Gd and ZK40-Y and for 4 days for the ZK40-Nd. The selected times are identical to the hydrogen evolution for comparison. The total area of the specimens was measured before the experiment. The specimens were cleaned in a solution containing 200 g/L CrO₃ at room temperature for 5-10 min. The specimens were weighed before and after the tests using a Sartorius Ax224 balance with a resolution of 0.001 g.

A Gill AC computer-controlled potentiostat was used for the electrochemical tests conducted in a stirred aqueous 0.5 wt.% NaCl solution at $22 \pm 0.5^\circ\text{C}$. A typical three-electrode cell was used with the specimen as the working electrode (0.5 cm^2 exposed area), a saturated Ag/AgCl electrode as the reference electrode, and a platinum mesh as a counter electrode. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed for immersion times ranging from 1 h to 24 h at room temperature. The frequency range used was from 0.01 Hz to 30 kHz, and 10 mV RMS with respect to the OCP with an amplitude of the sinusoidal potential signal was used.

3. RESULTS AND DISCUSSION.

The SEM micrographs, illustrating the volume fraction and distribution of the intermetallic particles, are shown in Figure 1. The volume fraction of the second phases is $1.6 \pm 0.5\%$, $6.5 \pm 0.9\%$, $5.7 \pm 1.0\%$, $7.3 \pm 0.6\%$ and $3.1 \pm 0.5\%$ for ZK40, ZK40-CaO, ZK40-Gd, ZK-Nd and ZK40-Y, respectively. Segregation of Zn is observed from the centre of grains to the intermetallic area as illustrated by the brighter regions close to the grain boundaries, Figure 7(a). The ZK40-CaO, ZK40-Gd, ZK40-Nd and ZK40-Y alloys contain a semi-continuous distribution of intermetallic particles along the grain boundaries. In the ZK40-CaO and the ZK40-Nd, the interconnectivity is larger than the other alloys.

Figure 2 shows the volume of hydrogen evolution of investigated alloys in 0.5 wt.% NaCl. ZK40-Nd alloy evolved a considerably higher hydrogen volume compared with the other alloys. ZK40-Y showed a large hydrogen volume evolved in the first days of experiments and a notable decrease after 3 days. The evolved volume of hydrogen is the lowest for the ZK40-CaO and ZK40-Gd alloys for all measured immersion times.

Figure 3 shows the weight loss measurements after immersion in 0.5 wt.% NaCl solution for 10 days (ZK40, ZK40-CaO, ZK40-Gd and ZK40-Y) and after 4

days (ZK40-Nd). The poor corrosion resistance of the ZK40-Nd is evidenced by the highest value of corrosion rate (28.4 mg/day). The ZK40-CaO shows the lowest value (7.4 mg/day), nearly half of the ZK40, ZK40-Gd and ZK40-Y.

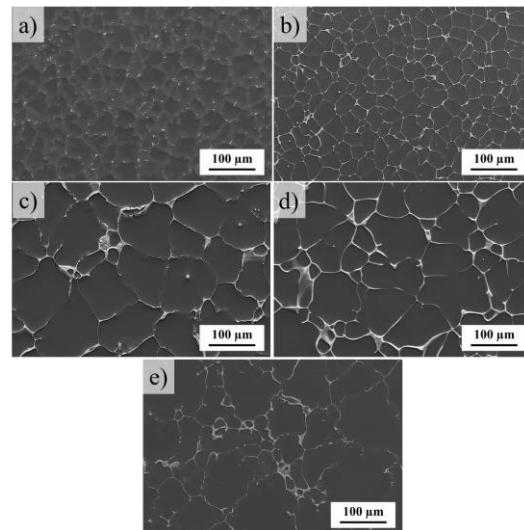


Figure 1. SEM micrographs of the as-cast alloys: a) ZK40, b) ZK40-CaO, c) ZK40-Gd, d) ZK40-Nd, e) ZK40-Y.

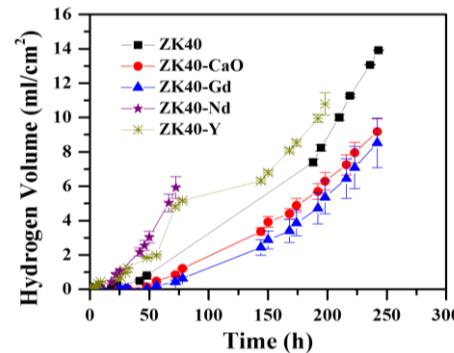


Figure 2. Volume of evolved Hydrogen during immersion in of 0.5 wt.% NaCl solution at room temperature for alloys investigated.

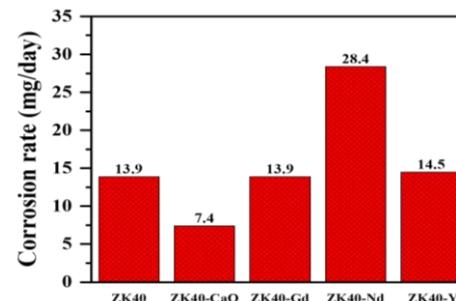


Figure 3. Corrosion rate from weight loss measurement after 10 days (ZK40, ZK40-CaO, ZK40-Gd and ZK40-Y) and 4 days (ZK40-Nd).

Figure 4 shows the Bode plots of the EIS measurement after 1 h and 24 h of immersion in 0.5 wt.% NaCl solution. The small magnitude of the impedance evidence the low corrosion resistance of the ZK40-Nd. Comparable values are observed for the ZK40-CaO and ZK40-Gd and are higher than the other alloys. Despite the increase in the thickness of the corrosion products,

localisation of corrosion and the constant disruption of the non-cohesive corrosion products are the reason for the decrease in impedance with an increase in immersion time.

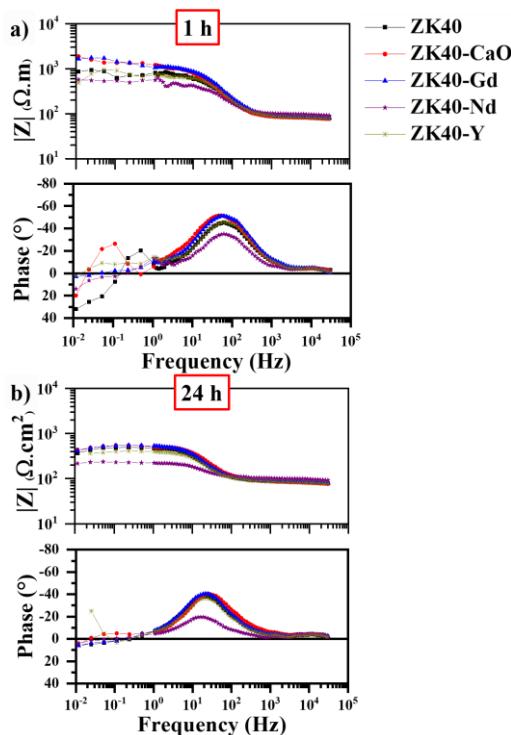


Figure 4. Measured Bode plots after immersion in 0.5 wt.% NaCl naturally aerated solution at room temperature after: a) 1 h immersion; b) after 24 h immersion.

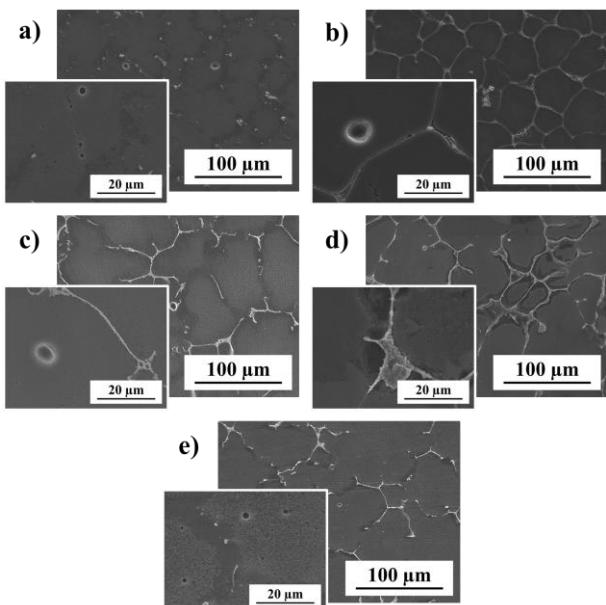


Figure 5. Corrosion morphology after 4 h immersion in 0.5 wt% NaCl naturally aerated solution at room temperature: a) ZK40; b) ZK40-CaO; c) ZK40-Gd; d) ZK40-Nd; e) ZK40-Y.

Figure 5 shows the planar view of the corroded specimens after 4 h immersion in 0.5 wt.% NaCl solution following by the removal of the corrosion products following. Localised corrosion can be separated into three types:

- Micro “craters” of diameter $\sim 1 \mu\text{m}$ was observed within the grains for all alloys and more pronounced for the ZK40-Y as highlighted in the insert in Figure 5(e);
- Localised corrosion in the shape of “craters” in some grains was observed for all alloys and more observed in the ZK40-CaO;
- Localised corrosion along the intermetallic phases was observed only for the ZK40-Nd, as highlighted in the insert in Figure 5(d).

The planar view of the corroded specimens after the removal of the corrosion products following 24 h immersion in 0.5 wt.% NaCl solution is shown in Figure 6. For the ZK40 (Figure 6(a)) and ZK40-Gd (Figure 6(c)), the localised corrosion within the grain is observed. The “micro craters” appears to start to coalesce for the ZK40. No significant differences in localised corrosion are noted for the ZK40-CaO alloy compared to 4 h immersion (Figure 5(b)). Severe localised corrosion was observed for the ZK40-Nd (Figure 6(d)) and ZK40-Y (Figure 6(e)) alloys, while it was more pronounced for the ZK40-Nd alloy. In the case of the ZK40-Nd, the corrosion front seems to have started at the grain boundary, and propagate toward the α -Mg matrix (inserted figure in Figure 6(d)). On the other hand, the corrosion front seems to propagate along the grain boundary, without deep corrosion of the α -Mg matrix for the ZK40-Y.

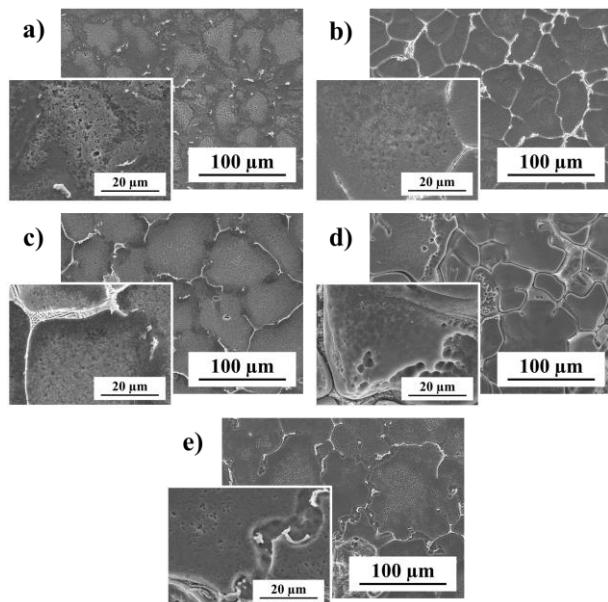


Figure 6. Corrosion morphology after 24 h immersion in 0.5 wt% NaCl naturally aerated solution at room temperature: a) ZK40; b) ZK40-CaO; c) ZK40-Gd; d) ZK40-Nd; e) ZK40-Y.

4.- DISCUSSION.

The as-cast microstructure of the ZK40 alloy was modified with the addition of Ca, Gd, Nd and Y elements. A small volume fraction of intermetallic particles if formed for the ZK40 alloy. The ZK40 with the addition of Ca, Gd, Nd and Y resulted in a semi-continuous network of intermetallic particles along the

grain boundaries. The volume fraction of the intermetallic phases were higher for the ZK40-Nd alloy. Individual particles of CaO was not found in the as-cast microstructure. Wiese et al. [10] who reported CaO disassociates during melting.

The addition of 2 wt.% of Nd to the ZK40 was detrimental to the corrosion resistance. However, the corrosion resistance was slightly improved by Gd and Ca additions. An incubation period with a low rate of hydrogen evolution is followed by a period of acceleration in hydrogen evolution. After ~175 h exposure for the ZK40, ZK40-CaO, ZK40-Gd and ZK40-Y alloys the hydrogen evolution volume reached a near-constant rate of increase. Accelerated corrosion kinetics is observed for the ZK40-Nd.

The intermetallic phases are more noble and more stable than the α -Mg matrix, as reported for Mg-RE (0.5-5% La, 0.5-5% Ce, 0.5-4% Nd) [11], and ZE41 [3], [12]. The immersion tests reveal that corrosion initiate locally in the investigated alloys. The main difference is the kinetics of the localised corrosion within the grain and the corrosion resistance offered by the grain boundaries. For the ZK40, ZK40-CaO and ZK40-Gd alloys the grain boundaries seem to hinder the corrosion front. On the other hand, the corrosion front seems to propagate along the grain boundaries when severe localised corrosion starts for the ZK40-Y. Localised corrosion of the α -Mg matrix at the interface of the intermetallic phase along the grain boundary is observed for the ZK40-Nd after 4 h of immersion. The corrosion front seems to start at the grain boundaries and propagate fast into the grains after 24 h. The intensive localised corrosion and absence of corrosion barriers explain the poor corrosion resistance of the ZK40-Nd.

4.- SUMMARY AND CONCLUSIONS.

The corrosion resistance of the as-cast ZK40 (Mg-4.5Zn-0.6Zr), ZK40 with 2 wt.% of Ca, Gd and Nd and 1 wt.% Y (ZK40-CaO, ZK40-Gd, ZK40-Nd and ZK40-Y, respectively) were investigated. The following conclusion can be drawn:

- The addition of Ca, Gd, Nd and Y modified the as-cast microstructure of the ZK40.
- The corrosion resistance measured by three different techniques was enhanced for the ZK40-CaO and slightly inferior for the ZK40-Y.
- The detrimental effect of Nd addition on the ZK40 alloy is attributed to micro galvanic corrosion.
- The semi-continuous network of intermetallic compounds along the grain boundary hindered the corrosion (barrier effect) and improved the corrosion properties for the ZK40-CaO.
- The area fraction of intermetallic compounds is lower for the ZK40-Y compared to the ZK40-CaO, and the barrier effect does not play an important role, leading to a decrease in the corrosion resistance.

5.- ACKNOWLEDGEMENTS.

RHB would like to acknowledge the CD-Laboratory for

Design of High-Performance Alloys by Thermomechanical Processing and the Christian Doppler Forschungsgesellschaft for the financial support.

6.- REFERENCES.

- [1] Kainer K. U., "Magnesium alloys and technology", Weinheim, Wiley-CVH GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [2] Yamasaki M., Hayashi N., Izumi S., and Kawamura Y., "Corrosion behavior of rapidly solidified Mg-Zn-rare earth element alloys in NaCl solution," *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 1, pp. 255–262, 2007.
- [3] Zhao M.-C., Liu M., Song G. L., and Atrens A., "Influence of Microstructure on Corrosion of As-cast ZE41," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 10, no. 1-2, pp. 104–111, 2008.
- [4] Wu G., Fan Y., Gao H., Zhai C., and Zhu Y. P., "The effect of Ca and rare earth elements on the microstructure, mechanical properties and corrosion behavior of AZ91D," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 408, no. 1, pp. 255–263, 2005.
- [5] Zhang T., Meng G., Shao Y., Cui Z., and Wang F., Corrosion of hot extrusion AZ91 magnesium alloy. Part II: Effect of rare earth element neodymium (Nd) on the corrosion behavior of extruded alloy," *Corros. Sci.*, vol. 53, no. 9, pp. 2934–2942, 2011.
- [6] Yang M., Cheng L., and Pan F., "Comparison about effects of Ce, Sn and Gd additions on as-cast microstructure and mechanical properties of Mg-3.8Zn-2.2Ca (wt%) magnesium alloy," *J. Mater. Sci.*, vol. 44, no. 17, pp. 4577–4586, 2009.
- [7] Mandal M., Moon A. P., Deo G., Mendis C. L., and Mondal K., "Corrosion behavior of Mg-2.4Zn alloy micro-alloyed with Ag and Ca," *Corros. Sci.*, vol. 78, pp. 172–182, 2014.
- [8] Jeong Y. S., and Kim W. J., "Enhancement of mechanical properties and corrosion resistance of Mg-Ca alloys through microstructural refinement by indirect extrusion," *Corros. Sci.*, vol. 82, pp. 392–403, 2014.
- [9] Elsayed F. R., Hort N., Salgado-Ordonica M. A., Kainer K. U., "Magnesium Permanent Mold Castings Optimization", *Mat. Sci. Forum* vol. 690, pp. 65–68, 2011.
- [10] Wiese B., Mendis C.L., Tolnai D., Stark A., Schell N., Reichel H.-P., Brückner R., Kainer K.U., Hort N., "CaO dissolution during melting and solidification of a Mg-10wt.% CaO alloy detected with in situ synchrotron radiation diffraction," *J. Alloys Compd.*, vol. 618, pp. 64–66, 2015.
- [11] Birbilis N., Easton M. A., Sudholz A. D., Zhu S. M., and Gibson M. A., "On the corrosion of binary magnesium-rare earth alloys," *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 3, pp. 683–689, 2009.
- [12] Zhao M.-C., Liu M., Song G.-L., and Atrens A., "Influence of pH and chloride ion concentration on the corrosion of Mg alloy ZE41," *Corros. Sci.*, vol. 50, no. 11, pp. 3168–3178, 2008.

SOCIEMAT: CORROSION RESEARCH ACTIVITIES

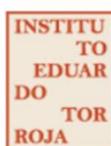
M. Mohedano¹, A. Muesmann²

¹Departamento de Ingeniería Química y de Materiales, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain. mmohedan@ucm.es

²SOCIEMAT. Sociedad Española de Materiales. info@sociemat.es



CORROSION AND PROTECTION GROUPS



Instituto de Ciencias de la Construcción
EDUARDO TORROJA



SOCIEMAT is proud to have among its members representatives of the main corrosion research groups in Spain. Some of them are:

- The **Group of Degradation and Corrosion of Materials, GRUDECORR of the University of Cantabria**, which studies the relation between microstructure and corrosion behavior of ferrous and nonferrous metallic system, related also with mechanical properties, cost corrosion analysis, on site failure analysis and selection of materials and protection measurements to prevent corrosion in hostile environments. Key words: corrosion, duplex stainless steels, nickel aluminium bronzes, NAB, risk, failure analysis, petrochemistry, marine environments.
https://sociemat.es/wp-content/uploads/2017/11/GRUDECORR_2017.pdf

- The **Group of Characterization Corrosion and Degradation of Materials of the Complutense University of Madrid** is interested in alloy engineering and tailoring of surface protective and functional properties. A range of available facilities for that purpose include accelerated atmospheric corrosion tests, in-vitro corrosion, tribological equipment and access to alloy manufacturing facilities. The Group specializes in advanced surface treatments that include anodizing and plasma electrolytic oxidation (PEO) combined with conversion coating and sol-gel methods for active protection of Al-, Mg- and Ti-based substrates.
<https://www.ucm.es/ccrm/>
- The **Surface Technologies from Mondragon University**, which studies the correlation between surface topography, protective film degradation and stainless steel corrosion behavior, the corrosion analysis in different

environments and conditions and its effect in the tribological behavior of grey cast iron sheaves, and Nickel-based alloy forging strategies for minimum cost and intergranular corrosion.

<https://www.mondragon.edu/en/research-transfer/engineering-technology/research-and-transfer-groups/-/mu-investigating/mapping/grupo/tecnologias-de-superficies>

- The **Corrosion Group of Tekniker**, dealing with the study of corrosion and protection measurements and specialized in the characterization of all kind of materials and coatings in extreme conditions, reproducing the hostile working conditions for a wide range of applications, also has expertise evaluating the synergistic effect of tribocorrosion of metals and coatings, simulating the working conditions under wear-corrosion solicitations.
<https://www.tekniker.es/es>
- The **Group of Reinforcement Corrosion and Structural Safety of IETcc-CSIC**, whose main goal is to generate knowledge and to develop new technologies in the field of construction materials and particularly in durability of cement-based materials.
<https://www.ietcc.csic.es/en/construction-department/reinforcement-corrosion-and-structural-safety/>
- The **COPROMAT group of CENIM CSIC** is devoted to optimize metallic materials behaviour in a wide range of environments as well as imprint new functionalities or enhanced properties to the metallic surfaces. COPROMAT group carries out a fundamental research to understand, the corrosion mechanisms responsible for metals degradation in their working environment. The research activity can be summarised in the study of corrosion and mechanically-assisted-corrosion processes and the development of new corrosion protection methods to improve their behaviour in aggressive environments as well

as provide with new functionalities the metallic surfaces.

<http://www.cenim.csic.es/index.php/inicio-copromat>

- **EURECAT (Centro Tecnológico de Cataluña)** corrosion research line is focused on the development of materials solutions to environmental degradation problems in different aggressive environments. Through advanced characterization techniques. The Centre specializes in the identification of corrosion mechanisms and failure analysis of components, as well as the study of the effect of aggressive environments on the mechanical properties: Stress corrosion cracking, Tribo-corrosion, fatigue-corrosion, H embrittlement, etc.
<https://eurecat.org/>

- The **Materials and Manufacturing Division of CEIT (Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Gipuzkoa)**, focused on the development of the highest standards for Stainless steel and Nickel Alloys elements to address extreme environments (the design of new grades, the optimization of processing routes and the development of new fabrication technologies), the composition design and thermomechanical processing of API grades and surface technology and coating systems: Laser technology, environmentally friendly coatings. Main capacities: thermomechanical simulation, and analytical and Multiscale Finite Element Modeling FEM of processes/mechanical behavior. Mechanical properties assessment, Advanced Microstructural Characterization (FEGSEM, EBSD, STEM, EELS). Failure analysis: identification of failure mechanisms (fatigue, corrosion, creep, defects,...).
<https://www.ceit.es/es/>

NORMAS DE PRESENTACION DE LA REVISTA “MATERIAL-ES”

A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²

¹Centro y dirección 1, antper@unizere.es

²Centro y dirección 2

Resumen: En el siguiente texto se presentan las normas para la presentación de los trabajos completos. (*El formato en el que se presenta el presente texto, sirve de orientación a la estructura del trabajo*). El no cumplimiento de estas directrices puede implicar la exclusión del trabajo en la revista.

Palabras clave: palabras clave que caractericen el contenido del artículo separadas por comas.

1. EXTENSIÓN.

Se admitirán trabajos completos de hasta 4 páginas (máximo) incluyendo todas las secciones, ajustándose al formato que se indica a continuación. Para su correcto procesamiento, el fichero resultante deberá tener un tamaño menor a 10 MB.

2. FORMATO GENERAL.

Los márgenes serán de 2 cm en todos los casos (superior, inferior, derecha e izquierda). El texto debe ajustarse a 2 columnas (Excepto el Título, Autores y Resumen), con espaciado entre columnas de 1cm. Se utilizará espaciado simple entre líneas de texto dejando una línea en blanco entre párrafos (sin sangrado), así como entre el encabezado de cada apartado y el texto.

Tipo de letra para el texto principal: Times New Roman 10.

3. TITULO.

Centrado la parte superior de la primera hoja sin dejar espacio. Letra: Times New Roman 12, mayúsculas y **negrita**.

4.- AUTORES.

El nombre de los autores constará centrado debajo del título, dejando una línea en blanco. Tipo de letra: Times New Roman 11 **negrita cursiva** y en minúsculas. Deberá subrayarse el nombre del autor que presenta el trabajo y la pertenencia a distintos centros se indicará con un superíndice detrás del nombre.

Tras una línea en blanco, se indicará la filiación de los autores. Debe hacerse constar la dirección de correo electrónico del ponente. La dirección de cada centro, en su caso, se incluirá en una línea diferente. Times New Roman 11.

5.- RESUMEN.

No excederá las 150 palabras en la versión castellano. Se colocará debajo de los autores tras 4 líneas en blanco. El texto principal a doble columna comenzará tras dos líneas en blanco de las palabras clave.

6.- ENCABEZADOS.

Los encabezamientos de los distintos apartados se mecanografiaran en mayúsculas y en negrita y serán numerados correlativamente. Los subencabezados, en su caso, deberán ir en minúsculas y subrayados.

7.- ECUACIONES Y FÓRMULAS.

Se recomienda mecanografiar las fórmulas dejando una línea en blanco antes y después de las mismas y consignando su número de referencia entre paréntesis en el margen derecho.

8.- FIGURAS Y TABLAS.

Las figuras aparecerán insertadas en el lugar del texto que les corresponda.

Como norma general, las tablas y figuras deberán ocupar el ancho de columna, aunque en caso necesario pueden prepararse para abarcar el ancho de hoja. Las figuras, a las que se hará referencia en el texto, aparecerán numeradas correlativamente y con un pie de figura que tendrá la estructura que se muestra en el siguiente ejemplo:

Figura 1. Sección longitudinal del pliegue 2 A. Pliegue en la parte interna del codo. 2,4x.

Las tablas tendrán el mismo tipo de letra que el texto, anteponiendo a cada tabla el número y título correspondiente en la forma que se indica:

Tabla 1. Composición química de los aceros.

9.- REFERENCIAS.

Se citaran en el texto con el número correspondiente entre corchetes: [1]. Aparecerán agrupadas en la última sección. Las referencias se numerarán correlativamente en el orden que aparecen en el texto, con la forma siguiente:

[1] Kamdar, M. H., “Embrittlement by Liquid and Solid Metals”, Ed. The Metallurgical Society, 1984.

SCIENTIFIC JOURNAL "MATERIAL-ES" GUIDELINES FOR PRESENTATION

A. Pérez¹, M. Martínez¹, J. López²

1 Group and address 1, antper@unizere.es

2 Group and address 2

Summary: In the following text are described the guidelines for presenting complete works. (*The format in which this text is presented, serves as an orientation of the work structure*). Failure to comply these guidelines may involve the exclusion of the work from the magazine.

Keywords: keywords that characterize the article content separated by commas.

1. EXTENSION.

Full papers of up to 4 pages (maximum) including all sections will be accepted, according format to these rules. For a correct processing, the resulting file size must be less than 10 MB.

2. GENERAL FORMAT.

The margins will be 2 cm in all cases (upper, lower, right and left). The text must be adjusted to 2 columns (except the Title, Authors and Summary), with 1 cm. spacing between columns. Simple spacing will be used between lines of text leaving a blank line between paragraphs (without bleed), as well as between the heading of each section and the text.

Main text formatted in Times New Roman font size 10.

3. TITLE.

At the top of the first sheet, centered without leaving space. Times New Roman font size 12, caps and **bold**.

4. AUTHORS.

The name of the authors will be centered below the title, leaving a blank line. Times New Roman font size 11 ***bold, italics and lowercase***. The name of the author presenting the work should be underlined, and membership in different groups will be indicated by a superscript after the name.

After a blank line, the authors affiliation will be indicated. The rapporteur's e-mail address must be included. Each center's address, if so, will be included in a different line, Times New Roman font size 11.

5. SUMMARY.

It will not exceed 150 words in the English version. It will be placed below the authors after 4 blank lines. The main text in double column will begin after the keywords and two blank lines.

6. HEADINGS.

Different sections headings will be typed in **CAPITAL LETTERS, BOLD** and will be numbered correlatively. Subheadings, if applicable, should be lowercase and underlined.

7. EQUATIONS AND FORMULAS.

It is recommended to type the formulas leaving a blank line before and after them and entering their reference number in parentheses in the right margin.

8. FIGURES AND TABLES.

The figures will appear inserted in the corresponding place of the text.

As a general rule, tables and figures should occupy the column width, although if necessary they can be prepared to cover all the sheet width. The figures, to which reference will be made in the text, will appear numbered correlatively and with a figure foot that will have the structure shown in the following example:

Figure 1. Longitudinal section of the fold 2 A. Fold in the inner elbow side. 2,4x.

The tables will have the same format as the text, placing the corresponding number and title before each table as shown:

Table 1. Chemical composition of steels.

9. REFERENCES.

They will be cited in the text with the corresponding number in brackets: [1]. They will be presented grouped in the last section. The references will be numbered correlatively in the order they appear in the text, with the following form:

[1] Kamdar, M. H., "Embrittlement by Liquid and Solid Metals", Ed. The Metallurgical Society, 1984.