SINERGISMO EROSIÓN-CORROSIÓN EN UN ACERO INOXIDABLE MARTENSÍTICO AISI 410

EROSION-CORROSION SYNERGISM OF AN AISI 410 MARTENSITIC STAINLESS STEEL

DIANA LÓPEZ

Escuela de Ingeniería Mecatrónica, Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, dmlopez3@unal.edu.co

ANDRÉ PAULO TSCHIPTSCHIN

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil antschip@usp.br

NEUSA ALONSO FALLEIROS

Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Brasil neusa.alonso@poli.usp.br

Recibido para revisar mayo 30 de 2008, aceptado diciembre 15 de 2008, versión final enero 21 de 2009

RESUMEN: En este trabajo se evalúa el comportamiento de un acero inoxidable martensítico AISI 410 sometido a condiciones de desgaste de erosión-corrosión. Los ensayos de desgaste se realizaron en muestras templadas y revenidas, en un equipo de chorro de baja velocidad, en el que se acopló un potenciostato para obtener curvas de polarización potenciodinámica con el electrolito en reposo, en condiciones de flujo y en erosión-corrosión adicionando partículas de cuarzo al electrolito. Adicionalmente se realizaron mediciones de pérdida de masa en condiciones de erosión y erosión-corrosión. La topografía de las superficies se evaluó usando microscopía óptica y electrónica de barrido. Esta información, conjuntamente con los resultados de pérdida de masa y de los ensayos electroquímicos, se usó para establecer los mecanismos de degradación del material en las diferentes condiciones de ensayo. De los resultados obtenidos en este trabajo se observó que el sinergismo es una parte muy significativa de la degradación de este acero (66.5%) y que el proceso fundamental de remoción de material puede clasificarse como corrosión.

PALABRAS CLAVE: Aceros inoxidables, erosión-corrosión, sinergismo.

ABSTRACT: In this work, the behavior of an AISI 410 martensitic stainless steel under corrosion-erosion conditions is evaluated. Quenched and tempered samples were used for the wear test, using a low velocity jet-like device connected to a potentiostat. Potentiodynamic polarization curves were obtained with the electrolyte in static state, with flow conditions and under corrosion-erosion, adding quartz particles to the electrolyte. In addition, mass loss measurements under erosion and corrosion-erosion conditions were carried out. The topography of the surfaces was examined after the wear tests, using optical and scanning electron microscopy. This information, together with the results of mass losses and the electrochemical tests were used to establish the degradation mechanisms of the stainless steels under different testing conditions. The results showed that synergism is a significant part of the degradation process of this steel (66.5%) and that the mass removal process of steel was controlled by corrosion assisted by erosion.

KEYWORDS: Stainless steels, erosion-corrosion, synergism.

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de erosión-corrosión se encuentra comúnmente en tuberías, válvulas v otros componentes usados en la industria química, petroquímica y de procesamiento de minerales. Cuando la corrosión y la erosión actúan conjuntamente, los mecanismos de daño son complejos y en general las pérdidas de masa asociadas a esta combinación de procesos son mayores que la suma de las pérdidas generadas por la corrosión y la erosión actuando separadamente, este fenómeno se denomina sinergismo erosióncorrosión [1, 2]. Los aceros inoxidables son materiales ampliamente usados en las industrias mencionadas, particularmente la serie martensítica se usa cuando se necesita alta resistencia mecánica, dureza y resistencia a la corrosión moderada. Sin embargo, se ha observado que bajos niveles de corrosión combinados con una componente mecánica pueden ser muy dañinos para la integridad de este acero. Por esta razón, durante los últimos años se han desarrollado varias entender investigaciones para intentar el sinergismo erosión-corrosión en los aceros inoxidables martensíticos [3, 4], muchos de estos trabajos utilizan técnicas electroquímicas para determinar la participación de la componente corrosiva y el efecto de la erosión sobre la corrosión [5-7].

Las definiciones más recientes de interacción entre erosión y corrosión y sinergismo están basadas en el trabajo de Madsen [8]. El sinergismo puede ser cuantificado usando la ecuación 1:

$$T = Keo + Kco + \Delta Ke + \Delta Kc \qquad (1)$$

Donde T es la pérdida de masa medida en un ensayo de erosión-corrosión, Keo es la pérdida de masa medida en un ensayo de erosión, sin la influencia de agentes corrosivos y medida gravimétricamente. Kco es la pérdida de masa obtenida a través de densidad de corriente, y utilizando la ecuación de Faraday, sin el efecto de las partículas erosivas, ΔKe es el aumento en la erosión debido a la influencia de la corrosión y ΔKc es el aumento en la corrosión debido a la influencia de la erosión, siendo el sinergismo S dado por:

$$S = \Delta K e + \Delta K c \qquad (2)$$

Adicionalmente, existen otras relaciones basadas en las ecuaciones anteriores que pueden ser útiles en la evaluación de los regímenes de desgaste [9]:

T = Ke + Kc	(3)
$Ke = Keo + \Delta Ke$	(4)
$Kc = Kco + \Delta Kc$	(5)

En estas ecuaciones, T es la tasa de erosióncorrosión total medida por pérdida de masa en un ensayo de erosión-corrosión.

Con estas definiciones pueden establecerse regímenes de erosión-corrosión como:

- Ke/Kc < 0,1 Corrosión pura
- 0,1<Ke/Kc<1 Corrosión aumentada por erosión
- 1< Ke/Kc< 10 Erosión aumentada por corrosión
- Ke/Kc> 10 Erosión pura

En este trabajo se estudia el comportamiento de un acero inoxidable martensítico AISI 410 sometido a condiciones de desgaste de erosión-corrosión y se calcula la influencia del sinergismo en la degradación de este acero y el régimen de desgaste que se presenta.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Material y tratamiento térmico

Para el desarrollo de este trabajo se utilizó un acero inoxidable martensítico AISI 410 cuya composición química se muestra en la tabla 1.

 Tabla 1. Composición química del acero inoxidable martensítico [% en peso]

 Table 1. Chemical composition of the martensitic stainless steel

Elemento	Medido	Nominal
С	0.14	0.15 Max
Cr	12.1	11.5 - 13.5
Mn	0.37	1.0 Max
Si	0.28	1.0 Max
Р	0.032	0.040
S	0.026	
Nb	74 ppm	

El material se recibió en formato de barra laminada en caliente con diámetro de 3/8". Las muestras obtenidas de este material se calentaron hasta que alcanzaron una temperatura de 1273 K, donde se sostuvieron durante 1 hora en una atmósfera protectora de argón con presión de 0.15 MPa. Posteriormente, se templaron en aceite y se sometieron a un tratamiento de revenido a 473K durante 1 hora.

2.2 Microestructura y Dureza

El estudio de la microestructura del acero se realizó usando un microscopio óptico *Olympus BX60M* y un microscopio electrónico de barrido *Philips XL30TMP*. La preparación metalográfica se realizó siguiendo procedimientos estandarizados por la norma ASTM E407, realizando el pulimento final con sílica coloidal de 1 μ m. El control de la calidad del tratamiento térmico se realizó con mediciones de dureza, utilizando un microdurómetro Buehler Micromet 2100 y cargas de 100 gf.

2.3 Ensayos de desgaste erosivo y corrosión

Las muestras fueron sometidas a cuatro tipos de ensavo: erosión, corrosión estática, corrosión con flujo y erosión-corrosión. Los ensavos de corrosión estática se realizaron en una celda electroquímica convencional. Para la realización de los ensayos de erosión, corrosión con flujo y erosión-corrosión se construyó el equipo mostrado en la figura 1 y descrito en trabajos anteriores [10]. equipo es una celda electroquímica Este modificada para permitir la obtención de datos de polarización en condiciones de flujo del electrolito. En los ensavos de corrosión con flujo, la muestra se somete al impacto de un chorro de electrolito, mientras que en los ensayos de erosióncorrosión, la muestra sufre el impacto de una mezcla de electrolito y partículas. En este equipo pueden realizarse dos tipos de ensavos: 1) obtención de parámetros electroquímicos a través de curvas de polarización potenciodinámica o potenciostática y 2) ensayos de pérdida de masa por efectos electroquímicos y/o mecánicos sin aplicación de potencial externo, pesando las muestras antes y después de cada ensayo.

Para los ensayos de erosión se usaron partículas erosivas de cuarzo con tamaño medio entre 420 y 300 mm (50-40 AFS). Estas partículas se mezclaron con agua destilada en los ensayos de erosión o con una solución de 3.5% NaCl en los ensayos de erosión-corrosión. En todos los casos, la concentración de partículas en la mezcla fue del 10%. Este valor permitió obtener valores de pérdida por erosión significativos para el tamaño de partícula usado, sin tener interferencia significativa entre las partículas y manteniéndolas homogéneamente distribuidas.

Las partículas se proyectaron sobre la superficie de las muestras con un ángulo de impacto de 90° y con velocidad media de 4ms-1. Esta velocidad de calculó usando mediciones de caudal, tiempo y área de la boquilla de salida del flujo. Vale la pena mencionar que las partículas se cambiaron cada dos horas de ensayo.





2.4 Ensayos de polarización

Las curvas de polarización potenciodinámicas se obtuvieron en un potenciostato EG&G Princeton Applied Research (PAR) modelo 273, con electrodo de referencia de Ag/AgCl V contraelectrodo de platino. La temperatura del ensavo se mantuvo entre 294 y 299 K, y la tasa de variación del potencial fue 1mV/s. Todas las muestras fueron lijadas minutos antes del ensayo en papel abrasivo ASTM 600, lavadas con ultrasonido y secados con aire caliente. Las muestras se mantuvieron en las condiciones de ensavo durante 5 minutos sin aplicación de potencial, dando así tiempo para el electrolito mojar la superficie y establecer la doble capa eléctrica. El área expuesta de las muestras fue de 0.71 cm². El potencial varió desde 0.1 V por debajo del potencial de corrosión en la dirección positiva hasta alcanzar 10⁻³ Acm⁻². A partir de las curvas de polarización se obtuvieron varios parámetros electroquímicos como el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente pasiva (I_{pass}) y el potencial de picadura (E_p) . El pH y la temperatura de la solución se monitorearon durante todos los ensayos usando un pH-metro Digimed DM22 y un termómetro de mercurio en contacto con la solución.

2.5 Ensayos de pérdida de masa

Algunas muestras se sometieron a ensayos de erosión y erosión-corrosión con medición de pérdida de masa antes y después de cada ensayo. El tiempo total de ensayo fue de 8 horas, con intervalos en los que las muestras se lavaron, limpiaron por ultrasonido y secaron en aire caliente, siendo pesadas antes y después de cada intervalo de ensayo en una balanza electrónica *Shimadzu AUW220D* con precisión de 0.01 mg. Cada ensayo fue repetido 3 veces.

2.6 Cálculo del sinergismo

El cálculo del sinergismo se realizó siguiendo la norma ASTM G119, que utiliza los datos obtenidos en los ensayos de polarización potenciodinámica y pérdida de masa.

2.7 Análisis de las superficies

El estado de las superficies sometidas a ensayos de erosión, corrosión y erosión-corrosión se evaluó con un microscopio óptico *Olympus PME* y un microscopio electrónico de barrido *Phillips XL30TMP*. Se evaluaron características como picaduras, marcas de erosión y evidencias de corrosión uniforme.

3. **RESULTADOS**

3.1 Microestructura y Dureza

La figura 2 muestra el aspecto de la microestructura obtenida en las muestras después del proceso de temple y revenido, la cual está compuesta por placas de martensita revenida y austerita retenida. La dureza obtenida después del revenido fue de 500 $HV_{0.1}$.

3.2 Pérdida de masa

La figura 3 muestra una de las curvas de pérdida de masa acumulada en ensayos de erosión pura y erosión-corrosión para el acero AISI 410. En esta figura se observa la gran influencia de la corrosión en la resistencia al desgaste del acero inoxidable martensítico. Todas las curvas obtenidas mostraron dos regiones, una correspondiente al periodo de *running-in* entre el comienzo y las primeras dos horas del ensayo, y una región posterior donde la pérdida de masa fue directamente proporcional al tiempo de ensayo, mostrando un comportamiento ya conocido para el acero AISI 410 [11].



Figura 2. Martensita revenida. Acero inoxidable AISI 410 templado a partir de 1000°C y revenido a 200°C durante una hora (MO, 200 X, Ataque: Villela)
Figure 2. Tempered martensite. 1000°C quenched stainless steel, tempered at 200°C during 1 hour



Figura 3. Pérdida de masa acumulada para el acero inoxidable martensítico AISI 410
Figure 3. Accumulated mass losses for AISI 410 martensitic stainless steel

3.3 Efecto de la velocidad del electrólito y la introducción de partículas

La figura 4 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para el acero inoxidable AISI 410 templado y revenido. Se presentan dos tipos de curvas, obtenidas en condición de corrosión convencional (estática). corrosión con flujo y erosión-corrosión. El número de Reynolds, calculado a partir del diámetro de la boquilla (0.003 m), la velocidad del chorro (4 ms⁻ ¹) y la viscosidad cinemática de la solución $(1.03 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{s}^{-1})$, es 11650. Dado que el valor de transición entre el régimen laminar y turbulento es de 2000, el flujo entre la solución y el electrodo es turbulento. El flujo turbulento en la superficie del electrodo reduce el espesor de la capa límite y de difusión; de esta forma, el impacto del chorro puede, por un lado, aumentar la reacción catódica por el aumento en la transferencia de oxígeno [12] y por otro, desplaza la curva anódica del material hacia densidades de corriente mayores, por la dificultad de concentrar iones de cromo en la superficie, necesarios para formar la capa pasiva. Como resultado de estos procesos, el flujo de electrólito a 4 ms⁻¹ promueve el aumento de la densidad de corriente.

La adición de partículas genera un aumento aún más significativo en la densidad de corriente de las curvas de polarización, desplazándolas aproximadamente dos órdenes de magnitud. Aún para densidad de corriente alta, las curvas muestran una forma que corresponde al comportamiento pasivo. Con respecto a los valores de potencial, se nota que tanto el potencial de corrosión como el de picadura son más negativos al aumentar la agresividad del ensayo.

3.4 Cálculo del sinergismo erosión-corrosión

La tabla 2 muestra el resumen de los parámetros obtenidos a través de los ensayos de pérdida de masa (T y Keo) y polarización electroquímica (Kco), siendo que T se determinó en el ensayo de erosión-corrosión con un lodo formado por 3.5% NaCl y partículas de cuarzo, Keo en el ensayo de erosión con un lodo formado por agua destilada y partículas de cuarzo, con la hipótesis de que la influencia de la corrosión es despreciable. Finalmente Kco se determinó siguiendo el procedimiento de cálculo de la norma ASTM G119 y el trabajo de Dean de 1987 [13, 14].

La figura 5 muestra el gráfico de distribución de componentes de erosión, corrosión y sinergismo para el acero inoxidable martensítico templado y revenido. Se observa que el sinergismo entre la erosión y la corrosión es muy alto en este tipo de acero.



Figura 4. Curvas de polarización para el acero AISI 410 en 3.5%NaCl, con diferentes condiciones de ensayo de corrosión: estática, corrosión con flujo y erosióncorrosión con partículas de cuarzo

Figure 4. Polarization curves obtained with AISI 410 martensitic stainless steel in 3.5%NaCl under different test conditions

 Tabla 2 .Tasas de pérdida de masa obtenidas para el acero inoxidable martensítico en ensayos de erosión-corrosión, erosión, corrosión y sinergismo

 Table 2 . Mass loss rates for the martensitic stainless steel in the erosion-corrosion, erosion and corrosion tests and synergism

Tasa de pérdida de masa en erosión - corrosión T [g/cm ² .min]	5,17E-5
Tasa de pérdida de masa por erosión Keo [g/cm².min]	1,71E-5 (32,32%)
Tasa de pérdida de masa por corrosión Kco [g/cm ² .min]	5,81E-7 (1,12%)
Sinergismo S [g/cm ² .min]	3,44E-5 (66,56%)



□ Sinergismo □ Corrosión □ Erosión

Figura 5. Distribución de la componente de erosión, corrosión y sinergismo para el acero martensítico templado y revenido
 Figure 5. Erosion, corrosion and synergism
 distribution for the quenched and tempered martensitic

stainless steel

La tabla 3 muestra además del (Δ Ke) aumento en la erosión debido a la influencia de la corrosión y el aumento en la corrosión debido a la influencia de la erosión (Δ Kc), la contribución total de la erosión (Ke) y de la corrosión (Kc) a la degradación del material. La distribución porcentual de estas contribuciones se muestra en la figura 6.

Finalmente, el valor de Ke/Kc es 0.6, mostrando así que el proceso de degradación fundamental de este acero en estas condiciones de ensayo es de corrosión aumentada por corrosión.

Tabla 3. Sinergismo, contribución de la erosión en lacorrosión, de la corrosión en la erosión para el aceroinoxidable martensítico AISI 410

 Table 3. Synergism, corrosion increased by erosion and erosion increased by corrosion for martensitic stainless steel

S [g/cm ² .min]	3,44E-5
ΔKc [g/cm ² .min]	3,25E-5 (94,7%)
ΔKe [g/cm ² .min]	1,82E-6 (5,3%)
Ke [g/cm ² .min]	1,89E-5
Kc [g/cm ² .min]	3,31E-5
Ke/Kc	0,6





Figure 6. Distribution of synergism terms for the martensitic stainless steel

La figura 7 muestra una imagen de una superficie ensayada en erosión-corrosión. Se observa una picadura y marcas de desgaste en toda la superficie de la muestra. Las picaduras están distribuidas en toda la superficie de la muestra y no parecen nuclear preferencialmente a lo largo de las indentaciones y marcas de desgaste generadas en la superficie metálica por el impacto de las partículas.

4. DISCUSIÓN

La lectura de la tabla 2 permite identificar el peso de la erosión, la corrosión y del sinergismo en la degradación el acero estudiado. El término de erosión corresponde al 32.32%, el de corrosión al 1.12% y el sinergismo al 66.56%. Se observa que aunque el término corrosivo es muy pequeño, el aumento de la rugosidad con el impacto de las partículas aumenta también el área expuesta al medio corrosivo, a su vez, las marcas corroídas son más sensibles al impacto de las partículas generando un refuerzo mutuo entre los mecanismo para remover material de la superficie. De otro lado, la alteración de la topografía superficial cambia las líneas de corriente, promoviendo la formación de vórtices y alterando el espesor de la capa límite hidrodinámica y de difusión [15], con esto la remoción de iones de cromo, que promueven la pasivación puede aumentar y contribuir al aumento de la corrosión. Con estos mecanismos actuando conjuntamente, el sinergismo se convierte en un porcentaje muy significativo del daño total en la superficie de este acero.



Figura 7. Aspecto de la superficie de una muestra desgastada de acero inoxidable martensítico después de un ensayo de erosión-corrosión
Figure 7. Topography of the eroded surfaces of quenched and tempered AISI 410 samples after corrosion–erosion test

La evaluación de las componentes de corrosión y erosión separadamente puede conducir a un análisis inadecuado. La suma de las componentes Kco y Δ Kc, representada por Kc, y de Keo y Δ Ke (Ke) es una medida de cuánto de la pérdida total está influenciada por la corrosión y por la erosión respectivamente, y puede ser un índice más representativo de los efectos de los mecanismos mecánicos y electroquímicos. Esta distribución de términos, muestra que la influencia de la corrosión en el proceso de degradación de la superficie es predominante (95%), lo cual no es extraño dado que el contenido de cromo en este acero es cercano al límite necesario para tener un acero inoxidable.

Finalmente, es necesario dejar claro que tanto los valores de densidad de corriente pasiva obtenida en condiciones de corrosión y de erosión-corrosión

se transformaron en datos de tasa de pérdida de masa usando la ecuación de Faraday, con el objetivo de poder compararlos con los resultados obtenidos por pesaje directo y obtener valores numéricos de sinergismo. Sin embargo, la utilización de esta ley es bastante específica y considera aspectos como la disolución uniforme de una única especie metálica, o en el caso de una aleación, considera la disolución uniforme de todos los componentes, lo que se tiene en cuenta calculando el concepto de equivalente en peso [14]. De un lado, para el material y electrólito estudiado es difícil tener sólo corrosión uniforme, la corrosión localizada también tiene un papel muy importante, haciendo que el proceso de disolución de los elementos no sea homogéneo. Por otro lado, el cálculo del equivalente en peso requiere conocer la composición química del metal, el peso atómico de cada elemento y la valencia con que cada especie entra en la reacción de disolución. La asociación de valencias para los elementos disueltos en la solución de una aleación como el acero inoxidable no es simple. Para el desarrollo de este trabajo se seleccionó la valencia de cada elemento a partir de su correspondiente diagrama de Pourbaix [16], para valores de potencial y de pH medidos experimentalmente. Aunque el equivalente en peso sea calculado con cierta aproximación, los errores cometidos son sistemáticos y por lo tanto permiten establecer una comparación entre las condición de corrosión y erosión-corrosión.

5. CONCLUSIONES

• Usando el criterio de cálculo de peso equivalente para cada una de los elementos de la aleación se encontró un factor de sinergismo entre la corrosión y la erosión para el acero inoxidable martensítico de 66.5%, siendo el proceso fundamental de remoción de material, clasificado como corrosión acelerada por erosión.

• Diversos factores como la alteración de la topografía superficial y el aumento de la rugosidad con el impacto de las partículas y la subsiguiente modificación de verticidades, líneas de corriente y capa límite, pueden explicar la gran importancia de los procesos sinérgicos para la degradación de este acero.

6. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo económico del CNPQ, Brasil. Proyectos 475956/2003-6 y 490316/2004-2.

REFERENCIAS

[1] BATCHELOR, A. W., STACHOWIAK, G. Engineering Tribology, Butterworth-Heinemann 1988

[2] WOOD, R.J.K. Erosion–corrosion interactions and their effect on marine and offshore materials Wear 261 (2006) 1012–102.3

[3] TORO, A, SINATORA, A., TANAKA, D.K., TSCHIPTSCHIN, A.P. Corrosion–erosion of nitrogen bearing martensitic stainless steels in seawater–quartz slurry. Wear 251 (2001) 1257– 1264.

[4] WEN, D. C. Particle Erosion of SUS403 Tempered Martensitic Stainless Steel. ISIJ Int, Vol. 46 (2006), No. 5, pp. 728–733.

[5] WATSON, S.W., FRIEDERSDORF, F.J., MADSEN, B.W., CRAMER, S.D. Methods of measuring wear-corrosion synergism. Wear 181-183 (1995) 476-484.

[6] ZHOU, S., STACK, M.M., NEWMAN, R.C. Characterization of synergistic effects between erosion and corrosion in an aqueous environment using electrochemical techniques Corrosion, Vol 52, N12, 1996, 934-946.

[7] PONTHIAUX, P., WENGER, F., DREES, D., CELIS, J.P. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. Wear 256 (2004) 459–468.

[8] MADSEN, B.W. Measurement of erosioncorrosion synergism with a slurry wear test apparatus, Wear 123, Issue 2, 15 April 1988, Pages 127-142

[9] STACK, M.M., Stott, F.H. Approach to modelling erosion-corrosion of alloys using erosion-corrosion maps. Corr. Sci., 35, n 5-8, 2, 1993, p 1027-1034

[10] LÓPEZ, D., ALONSO-FALLEIROS, N., TSCHIPTSCHIN, A.P. Corrosion–erosion behaviour of austenitic and martensitic high nitrogen stainless steels. Wear, 263, 2007, 347-354.

[11] LEVY A. V., HICKEY, G. Liquid-solid particle slurry erosion of steels. Wear, 117 (1987) 129 - 146 129

[12] SASAKI, K., BURSTEIN, G.T. Erosioncorrosion of stainless steel under impingement by a fluid jet. Corr. Sci, 49, Issue 1, January 2007, Pages 92-102.

[13] ASTM G 119 – 04 Standard Guide for determining synergism between wear and corrosion.

[14] DEAN, S.W. Calculation of alloy equivalent weight. Materials Performance, 26, 1987, 51-52

[15] POSTLETHWAITE, J., NESIK, S., ADAMOPOULOS, G., BERGSTROM, D.J. Predictive models for erosion-corrosion under disturbed flow conditions. Corr. Sci, 35, 1-4, pp. 627-633, 1993.

[16] POURBAIX, M. Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, 1974. Pergamon.