

## Primeras etapas de corrosión de metales en agua de mar artificial: I. cobre

José A. López García<sup>1</sup>, Lucien Veleva<sup>2</sup>, Gloria I. Bolio-López<sup>1</sup>,  
Daniel A. López-Sauri<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Popular de la Chontalpa, Cárdenas, Tabasco, México; gloriaivette.bolio@upch.edu.mx

<sup>2</sup> Departamento de Física Aplicada, Laboratorio de Fisicoquímica, CINVESTAV- Unidad Mérida, Yucatán, México; veleva@mda.cinvestav.mx

Recibido: 20-09-13

Aceptado: 14-10-13

### RESUMEN

El cobre y sus aleaciones son utilizados en estructuras expuestas al agua del mar, donde están sometidos al ataque corrosivo, principalmente debido al alto contenido de iones de cloruro. El objetivo de este trabajo fue estudiar las primeras etapas de corrosión de cobre en agua de mar artificial (conocida como agua del acuario) con la finalidad de descartar la bio-corrosión debida a la incrustación de bio-organismos presentes en el mar (*bio-fouling*), enfocándose al desarrollo del proceso de corrosión en su ausencia. Muestras planas de Cu electrolítico fueron sumergidas por 1, 2, 3 y 4 meses en el agua del mar. A estos periodos de tiempo fue registrado su potencial de corrosión  $E_{corr}$  y la pérdida de masa ( $V_{corr}$ ); así mismo, se analizó la morfología (mediante SEM) del ataque corrosivo y la composición (mediante XRD) de los productos de corrosión. Al inicio la fase mayoritaria cristalina fue la cuprita ( $Cu_2O$ ), conocida como patina, una capa protectora del metal, la cual posteriormente se transformó en *paratacamita*,  $Cu_2(OH)_3Cl$ . La velocidad de corrosión mostró un crecimiento no lineal, alcanzando un valor de  $141 \text{ g m}^{-2}$  ( $0.015 \text{ mm}$ ) en el cuarto mes siendo  $0.21 \text{ g m}^{-2}$  la liberación (*runoff*) de iones de cobre. Con el tiempo  $E_{corr}$  tuvo una tendencia hacia valores más negativos, relacionado con las transformaciones en la fase cuprita. Las imágenes de SEM revelaron que con el avance del proceso de corrosión la superficie de cobre mostró una degradación más profunda y no uniforme.

**Palabras clave:** corrosión del cobre, corrosión en agua de mar artificial; pátina de cobre; agua de mar artificial.

### ABSTRACT

Copper and its alloys are used in structures exposed to sea water, where they are subject to corrosive attack mainly due to high contents of chloride ions. The aim of this work was to study the early stages of corrosion of copper in artificial seawater (known as aquarium water) in order to rule out the bio-corrosion due to the embedding of bio-organisms in the sea (*bio-fouling*), focusing the development of the corrosion process in its absence. Electrolytic Cu flat samples were immersed for 1, 2, 3 and 4 months in sea water. At these periods of time their corrosion potential  $E_{corr}$  and mass loss ( $V_{corr}$ ) was registered; it was also analyzed the morphology (by SEM) of corrosive attack and the composition (by XRD) of the corrosion products. At the beginning the prevalent phase was crystalline cuprite ( $Cu_2O$ ), known as patina, a protective layer of metal which later became paratacamita,  $Cu_2(OH)_3Cl$ . Corrosion rates showed a non-linear growth, reaching a value of  $141 \text{ g m}^{-2}$  ( $0.015 \text{ mm}$ ) in the fourth month and the release (*runoff*) of copper ions was  $0.21 \text{ gm}^{-2}$ . Eventually  $E_{corr}$  had a trend towards more negative values this related to the cuprite phase transformations. The SEM images revealed that as the corrosion process of copper progressed its surface showed a deeper and uneven degradation.

**Keywords:** copper corrosion, artificial seawater copper corrosion, copper patina, artificial seawater.

## I. INTRODUCCIÓN

La corrosión es un problema permanente de pérdida de metal en las industrias, cuyo costo representa unos 5 a 7% del producto interno bruto anual en los países desarrollados. Sin embargo, los expertos en corrosión consideran que las pérdidas de metales pueden ser disminuidas alrededor de una tercera parte, siempre y cuando se apliquen los conocimientos existentes en corrosión, tecnologías y/o métodos para la protección anticorrosiva (Heidersbach, 1972: Vol. 13; Raichev *et al.*, 2009; Shifler, 2005: 2335-2352). El proceso de corrosión está influido por los contaminantes provenientes de las descargas de efluentes industriales, municipales y agrícolas y a pesar de aparecer en concentraciones muy bajas, inciden sobre la durabilidad de los materiales de ingeniería y la infraestructura, perjudican la salud humana, alteran la vida acuática y la propia calidad del agua. El conocimiento y el control de la corrosión contribuyen también a mantener la calidad del medio ambiente, lo cual ya es considerado como una disciplina central de ciencia, ingeniería y tecnología moderna, fuertemente ligada a los problemas cruciales del cambio climático, el calentamiento global y la emisión de gases de invernadero, como el dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), cual además es un factor corrosivo crítico.

El agua de mar es un electrolito muy complejo, formado por iones de muchas sales disueltas, los que forman un ambiente muy agresivo para los metales y puede causar destrucciones muy severas a las estructuras metálicas en periodo muy corto, disminuyendo su vida útil (Schumacher, 1979; Aylor, 1995: 307-315; Farro *et al.*, 2009, 2: 114-122). Los productos de corrosión con poca adhesión podrían ser desprendidas y/o parcialmente disueltas lo que contamina el agua del mar y afecta las especies vivas que abundan en el.

Además del ataque corrosivo del agua del mar, los metales están sometidos a la formación de incrustaciones biológicas adheridas sobre sus superficies, conocidas como *bio-fouling* marino. Algunos desechos de la vida biológica de los microorganismos asentados en la superficie metálica, por ejemplo, ácidos orgánicos, conllevan a la aceleración del proceso de corrosión. De esta manera, el fenómeno *bio-fouling* tiene un impacto dañino para las estructuras metálicas expuestas en agua del mar, aportando al desarrollo de bio-corrosión.

Para obtener información sobre el proceso de corrosión en ausencia de los micro- y macroorganismos, y de esta manera eliminar la influencia del factor biológico sobre la corrosión del metal, la norma internacional ASTM D1141-98 (2008) propone el uso del agua artificial de mar y llevar el estudio de la corrosión en condiciones de laboratorio.

El cobre y sus aleaciones forman parte de estructuras de transportes marítimos, equipos, cables de comunicación, etc., sumergidos en el agua del mar, donde sufren de la agresividad de este ambiente. Debido a esto, el estudio de la cinética de su corrosión y los mecanismos que ocurren es de gran interés mundial, siendo el objetivo de este estudio, para ampliar los conocimientos sobre la corrosión de cobre en agua de mar artificial, enfocándose a las primeras etapas del desarrollo de este proceso.

## II. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 OBJETO DE ESTUDIO

#### **Muestras de cobre ensayadas en agua de mar artificial**

El objeto de la investigación estuvo representado por muestras planas (20x20x1 mm) de cobre electrolítico (99.99 % en masa, densidad 8,94 g/cm<sup>3</sup>) que fueron preparadas según la metodología de la norma internacional (ASTM G1, 2003), previamente desengrasadas con alcohol etílico y pesadas en balanza analítica (0.001 g), para tomar su masa inicial (M<sub>inicial</sub>). Posteriormente fueron sumergidas por triplicado en 100 ml de agua artificial de mar (a 21-22°C) en recipientes plásticos, sujetadas con

un cordel de PVC (ASTM G52, 2000). Los análisis de las muestras de Cu se realizaron después de su exposición a 1, 2, 3 y 4 meses.

El agua del mar artificial, según la norma ASTM D1141-98 contiene en general las siguientes sales ( $\text{g L}^{-1}$ ): 24.53 NaCl; 5.20  $\text{MgCl}_2$ ; 4.09  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 1.16  $\text{CaCl}_2$ ; 0.695 KCl; 0.201  $\text{NaHCO}_3$ ; 0.101 KBr; 0.027  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 0.025  $\text{SrCl}_2$ ; 0.003 NaF y nitratos de varios metales (Ba, Mn, Cu, Zn, Pb y Ag), cuya concentración es desde 0.0000994 hasta 0.00000049, respectivamente.

## 2.2 EQUIPOS E INSTRUMENTOS

Los equipos e instrumentos del Laboratorio de Microscopia del CINVESTAV-Mérida, México que se utilizaron fueron los siguientes:

- Potenciostato/galvanostato de "GAMRY Instruments", ZRA serie G750, para el monitoreo del potencial de corrosión.
- Difractómetro de rayos-X Siemens D5000 Diffractometer, para la determinación de las fases cristalinas de los productos de corrosión de cobre.
- Microscopio electrónico de barrido (SEM), Phillips, para el estudio de la morfología (topografía) de las superficies de las muestras corroídas de cobre.
- Espectrofotómetro HANNA HI 83200 Multiparameter Ion Specific Meter, para la medición de la concentración de los iones de Cu liberados del metal.

## 2.3 MÉTODOS Y TÉCNICAS

### Velocidad de corrosión y potencial de corrosión

La velocidad promedio mensual de corrosión de las muestras de Cu fue obtenido al determinar su pérdida de masa después de su exposición en agua de mar. Al ser retiradas, para eliminar los productos de corrosión de su superficie, se les aplicó un decapado químico en una solución de 60 ml de ácido sulfúrico (5.4%, 30 a 60 min, a 40-50°C), según la metodología de la norma ISO 8407 (1991). Así decapadas fueron pesadas y determinada su masa final ( $M_{\text{final}}$ ). La velocidad mensual de corrosión (pérdida de masa e índice de penetración, disminución del espesor de la placa) se calculó mediante las siguientes fórmulas (Raichev *et al.*, 2009: 28):

$$V_{\text{corr}} = (M_{\text{inicial}} - M_{\text{final}})/A \quad (1)$$

donde:  $M_{\text{inicial}}$  y  $M_{\text{final}}$  son las masas, inicial y final de la placa de ensayo; A - el área efectiva de cada placa metálica en exposición ( $\text{m}^2$ ).

$$P = V_{\text{corr}}/\rho_{\text{Cu}} \quad (2)$$

donde:  $V_{\text{corr}}$  es la velocidad mensual de corrosión;  $\rho_{\text{Cu}}$  es la densidad del cobre ( $8.96 \text{ gcm}^{-3}$ )

El potencial de corrosión  $E_{\text{corr}}$  fue registrado a circuito abierto (*open circuit potential*, o.c.p) con el potenciostato/galvanostato, utilizando como electrodo de trabajo una de las muestras de cobre y como electrodo de referencia electrodo de calomel saturado (SCE). Alambre de Pt fue el electrodo auxiliar, en la así formada celda electroquímica.

### Análisis superficial de las muestras de cobre

Las fases cristalinas de los productos de corrosión de cobre se evaluaron con la técnica de difracción de rayos-X (XRD), con el método de haz rasante.

La morfología (topografía) del ataque corrosivo en las superficies de las muestras corroídas de cobre fue evaluada a base de las imágenes tomadas con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

### Medición de parámetros hidroquímicos del agua de mar

Durante la exposición de las muestras de Cu en el agua del mar, mensualmente fue medido el valor del pH del agua, así mismo la concentración de los iones de Cu liberados del metal, por medio de la técnica de espectrofotometría.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### El proceso de corrosión de cobre en el agua de mar artificial

Durante la exposición de las muestras de Cu en el agua de mar, el pH en el primer mes tuvo un valor de 7.9, aumentando al pH 8.2 en el segundo mes y mantuvo su valor alrededor de pH=8.0 que es alcalino y no neutro, en los meses siguientes. Estos cambios están relacionados con los cambios que ocurren en la superficie del metal durante su proceso de corrosión.

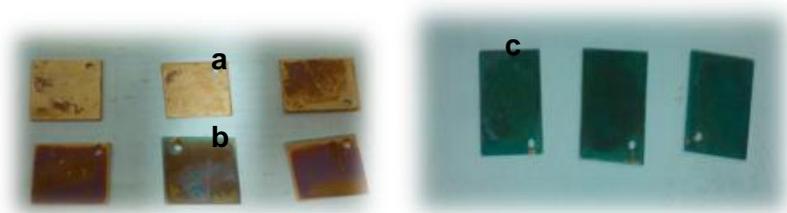
La Tabla 1 presenta la concentración de iones de cobre ( $\text{Cu}^{+1}$  y/o  $\text{Cu}^{+2}$ ), que fueron liberados en el agua del mar durante la exposición de las muestras de cobre. Este proceso es conocido en la literatura con *runoff* del metal, cuando parte de los productos de corrosión sean disueltos desde la superficie del metal en forma de iones y estos caen en el ambiente que les rodea. A este proceso influye mucho el pH del medioambiente cual determina la posible disolución de los productos de corrosión de un metal dado. Los iones de metales como Zn, Fe, Cu, Pb y Sn son considerados de alto riesgo de punto de vista ecológico en suelos, aguas y en la biosfera también. Como se puede ver (Tabla 1) la concentración de iones de Cu liberados en el agua del mar alcanzó un valor de  $0.210 \text{ g m}^{-2}$  en el cuarto mes.

**Tabla 1.** Concentración de iones de cobre liberados durante la exposición de las muestras de cobre expuestas en el agua artificial de mar

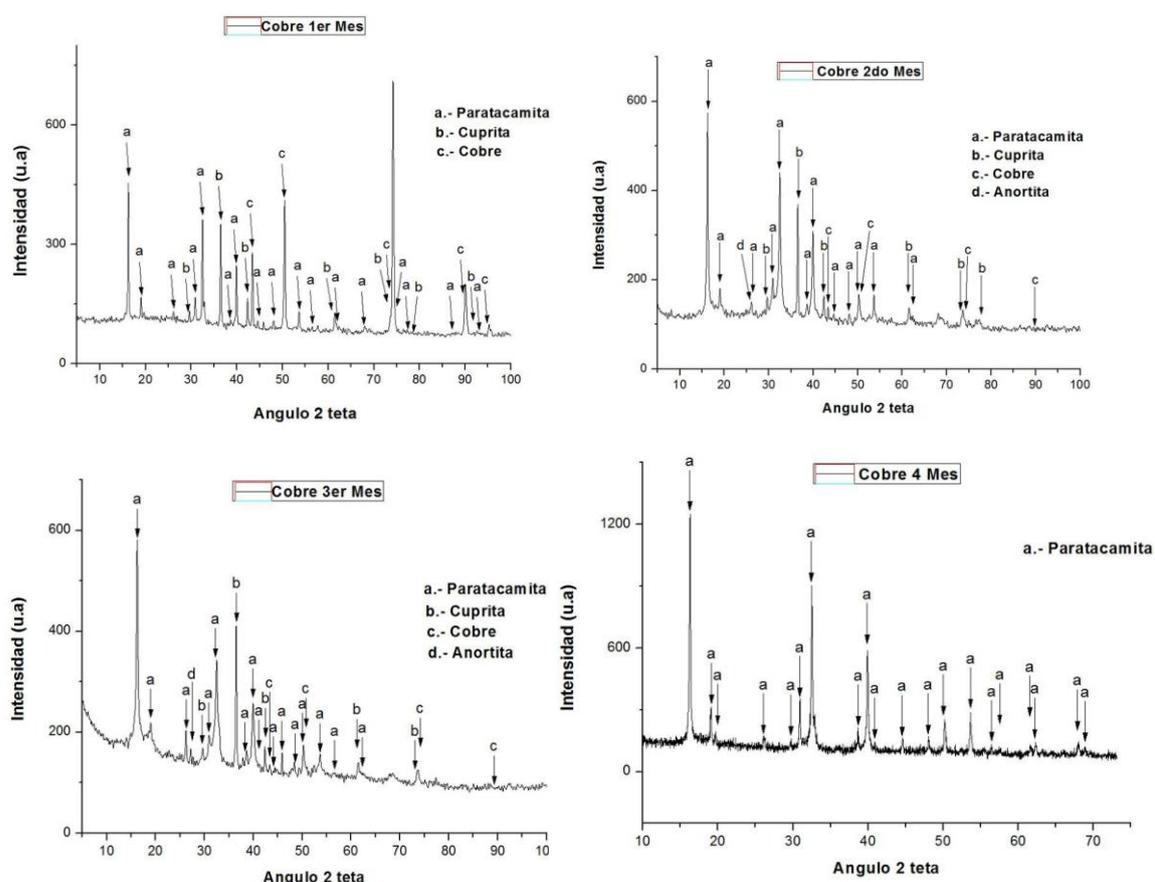
Tiempo (meses)	1	2	3	4
Iones de Cu liberados ( $\text{g m}^{-2}$ ) <sup>2)</sup>	0.014	0.074	0.220	0.210

La figura 1 muestra una vista general del color de la superficie de las placas de cobre retiradas del agua de mar después de 1, 2 y 4 meses de exposición. A los primeros dos meses (Fig. 1 a y b) el color predominante es rojizo-café, típico para la patina de cobre (la fase *cuprita*,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ), la cual fue confirmada con los análisis de rayos-X (Fig.2). A esta etapa inician y los primeros puntos y/o manchas verdosas, correspondientes a la fase *paratacamita*, un producto de corrosión que contiene cloruro, como parte del agua de mar. Al cuarto mes (Fig.1 c) el color es verdoso-oscuro y el rayos-X detecta solamente los picos de la fase *paratacamita* (Fig.2, 4 mes), mientras la fase *cuprita* ha sido transformada a esta fase predominante.

Los productos de esta nueva fase no tienen buena adhesión con la superficie del cobre y parte de ellos se desprenden y parcialmente disuelven (Tabla 1) en forma iónica en el agua del mar que contiene un pH = 8.2 (alcalino). Al segundo y tercer meses, en la superficie de los productos de corrosión de cobre se detecta la formación de cristales de la fase cristalina *anortita*, que es un silicato de calcio y aluminio ( $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ ), originado por el agua de mar.

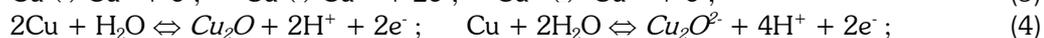
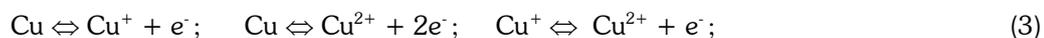


**Fig. 1.** Vista general del color de las placas de cobre retiradas (a) 1, (b) 2 y (c) 4 meses de exposición en el agua de mar artificial.

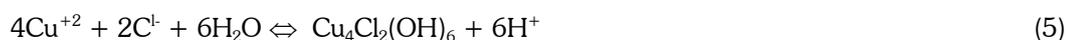


**Fig. 2.** Difractograma de rayos-X (XRD) de los productos de corrosión del cobre formados en agua del mar artificial en los primeros cuatro meses de exposición.

Así, desde los primeros momentos del inicio de la corrosión de cobre, la capa protectora de *patina de cobre* (cuprita,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) se transforma en la fase paratacamita, debido a la presencia de iones de cloruro en el agua del mar. A base de los datos publicados en la literatura (Vu Dinh Huy, 1994; Veleva. et al, 1996: 1641-1646; Veleva et al., 2012: 10072-10076) en el sistema  $\text{Cu-H}_2\text{O}$  ocurren varias reacciones electroquímicas, correspondientes a diferentes potenciales de equilibrio, formándose diferentes fases de productos de corrosión, así como iones disueltos:

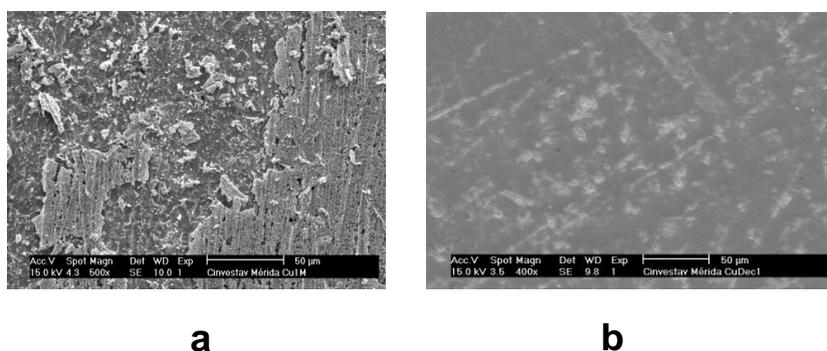


Los iones Cu (I) son oxidados por el oxígeno disuelto en el agua de mar hasta Cu (II) y este ión desempeña un papel importante en el proceso de corrosión como despolarizador catódico. En la presencia de iones de cloruro, ocurre la hidrólisis de los iones de cobre (II) y se forma el cloruro básico de cobre, la *paratacamita*:



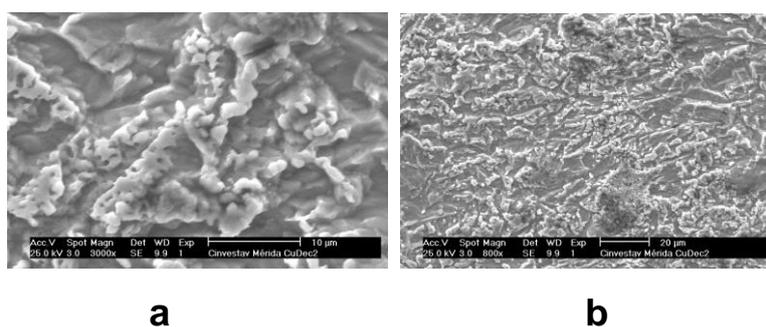
De las reacciones descritas anteriormente se puede ver como el compuesto *cuprita*, una capa protectora del metal, cambia al producto de corrosión la *paratacamita* con el tiempo. Esta transformación ocurre desde las etapas iniciales de corrosión de cobre, cuando está expuesto a un ambiente muy agresivo con alto contenido de iones de cloruro, que forman parte del agua de mar.

En las figuras 3 a 5 se muestran las morfologías (SEM) de los productos de corrosión formados en las superficies de muestras de cobre después de exposición en el agua artificial de mar. Como se puede observar, la corrosión desde sus etapas iniciales se desarrolla no uniformemente (Fig.3).



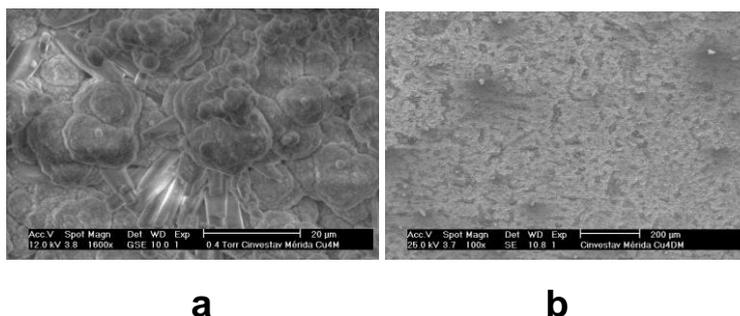
**Fig. 3.** Morfología (SEM) de: (a) los productos de corrosión formados después de 1 mes de exposición de la placa de cobre en agua de mar artificial y (b) la superficie de Cu liberada (decapada) de productos de corrosión.

Con el avance del proceso de corrosión, la destrucción de la superficie del Cu aumenta y su relieve es muy diverso (Fig.4 a). En la superficie decapada y libre de productos de corrosión (Fig. 4 b), se puede observar que hay una cantidad notable de ataques no uniformes en las placas de Cu, como consecuencia de la agresividad corrosiva de los iones cloruros (Cl<sup>-</sup>) del agua de mar.



**Fig. 4.** Morfología (SEM) de: (a) los productos de corrosión formados después de 2 meses de exposición de la placa de cobre en agua de mar artificial y (b) la superficie de Cu liberada (decapada) de productos de corrosión.

A los cuatro meses de exposición en agua de mar artificial, el relieve de la capa con productos de corrosión sigue cambiando (Fig. 5) y, como demostró el análisis de rayos-X (Fig.2, 4 meses) su composición es la fase cristalina *paratacamita* (Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl).



**Fig. 5.** Morfología (SEM) de: (a) los productos de corrosión formados después de 2 meses de exposición de la placa de cobre en agua de mar artificial y (b) la superficie de Cu liberada (decapada) de productos de corrosión.

### Velocidad de corrosión y potencial de corrosión

En la tabla 2 se presentan las velocidades de corrosión del cobre para tiempos de exposición de 1, 2, 3 y 4 meses en agua del mar artificial. Como se puede observar, la velocidad de cobre aumentó con el tiempo en una forma no lineal y al cuarto mes de exposición esta presentó un valor 7 veces mayor que del primer mes, alcanzando un aproximado de  $141 \text{ g m}^{-2}$  de pérdida de masa ó  $0.015 \text{ mm}$  de penetración (pérdida de espesor de la placa).

Las etapas iniciales de la corrosión de cobre han sido estudiados durante un año en diferentes zonas del agua de mar en Perú, en el puerto de Salaverry (Farro *et al.*, 2009, 2: 114-122). La mayor velocidad de corrosión fue detectada en el línea media de la marea ( $0.071 \text{ mm/año}$ ), mientras que la zona de inmersión total del Cu fue dos veces menos agresiva para el metal ( $278 \text{ g m}^{-2}$  o  $0.032 \text{ mm/año}$ ), debido al menor contenido del oxígeno (agente oxidante para el proceso de corrosión). En la zona de salpicado ("*splash*") con agua de mar la velocidad anual de Cu fue del orden de  $0.025 \text{ mm/año}$ . En nuestro caso (agua artificial de mar), la velocidad de corrosión de Cu (Tabla 2) basada a los cuatros meses de exposición ( $141 \text{ g m}^{-2} / 0.015 \text{ mm}$ ) no debería ser extrapolada a un año y comparada con los datos mencionados anteriormente, ya que este proceso habitualmente no avanza en forma lineal sino con tendencia exponencial de disminución (Farro *et al.*, 2009, 2: 114-122).

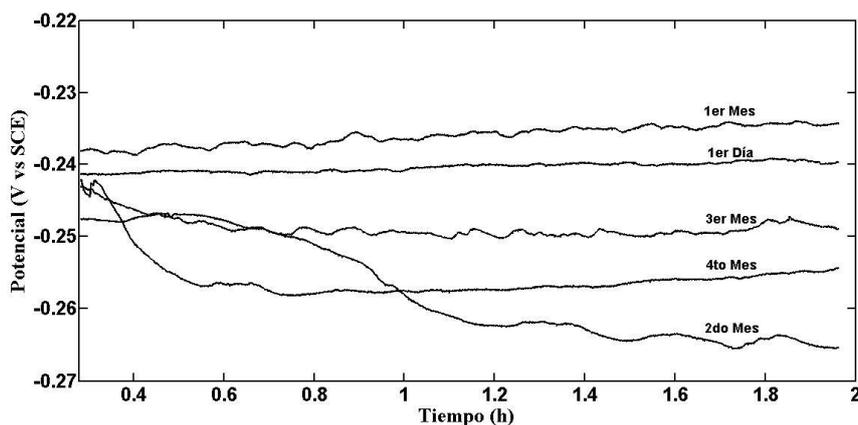
**Tabla 2.** Velocidades promedio mensuales de corrosión ( $V_{\text{cor}}$ ) y cambio de espesor (penetración)del cobre durante los 4 meses de exposición en el agua artificial de mar (ecuaciones 1 y 2)

Tiempo (Meses)	1	2	3	4
$V_{\text{corr}}$ ( $\text{gm}^{-2}$ )	19.64	42.41	118.88	141.26
P (mm)	0.002	0.005	0.013	0.015

Como fue mencionado anteriormente, en las condiciones de agua de mar se considera que el factor principal que controla la velocidad de corrosión del metal es el contenido de oxígeno disuelto y su difusión hacia la superficie del metal, para que proceda la corrosión. Este tiene que penetrar a través de la capa con productos de corrosión y llegar al metal, lo que dificulta su difusión y de esta manera, la velocidad de corrosión disminuye. Por otro lado, en el agua natural del mar, debido a la presencia de biomasa depositada en la superficie metálica, esta podría formar una barrera adicional entre el metal y el medioambiente y de esta manera, influir sobre el progreso de la corrosión. La biomasa adherida, conocida como *bio-fouling*, podría acelerar el ataque corrosivo, cuando algunos desechos de su actividad son compuestos corrosivos (por ejemplo, ácidos orgánicos).

La figura 6 muestra la evolución del potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) del cobre como función del tiempo de exposición en agua de mar artificial: a 1 día y 1 a 4 meses. El potencial inicial tuvo un valor de  $-0.239 \text{ V}$  (*vs* SCE, electrodo de calomel); sin embargo, después del primer mes mostró una

desviación hacia un valor más positivo de  $-0.235$  V. Este último hecho probablemente se debe al crecimiento de la capa protectora de cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) de color rosado-café (Fig.1 a), la cual fue detectada como fase mayoritaria con el análisis de XRD (Fig.2, 1 mes). Con el tiempo de exposición del cobre,  $E_{\text{corr}}$  mostró una tendencia hacia valores más negativos, por ejemplo alcanzando en el segundo mes un valor de  $-0.262$  V. Este hecho se relacionó con la transformación paulatina de la fase *cuprita* ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) en la de *paratacamita* (Fig.2, 3-4 meses), cuyas propiedades protectoras son mucho menores, ya que no tiene buena adhesión con la superficie del cobre y se desprende, lo que ayuda a acelerar el proceso de corrosión del metal, debido principalmente al ataque corrosivo de los iones de cloruro del agua del mar.



**Fig. 6.** Potencial de corrosión ( $E_{\text{corr}}$ ) del cobre vs calomel (SCE) a diferentes meses de exposición de agua artificial de mar.

#### IV. CONCLUSIONES

- Muestras planas de cobre electrolítico fueron sumergidas por cuatros meses en agua de mar artificial (conocida como agua del acuario), con la finalidad de descartar la bio-corrosión debida a la incrustación de bio-organismos presentes en el mar (*bio-fouling*), enfocándose al desarrollo del proceso de corrosión en su ausencia.
- La velocidad de corrosión de cobre ( $V_{\text{corr}}$ ) mostró un crecimiento no lineal, alcanzando un valor de  $141 \text{ g m}^{-2}$  ( $0.015 \text{ mm}$ ) en el cuarto mes, así mismo y una liberación (*runoff*) de iones de cobre de  $0.21 \text{ g m}^{-2}$  en el agua de mar.
- Durante este periodo del ensayo, inicialmente la fase mayoritaria cristalina de los productos de corrosión fue la cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), conocida como patina y una capa protectora del metal, la cual posteriormente se transformó en *paratacamita*,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ .
- La morfología (SEM) demostró que el ataque corrosivo no tiene uniformidad, sino ataques localizados y más profundos con el tiempo (pérdida de espesor del metal).

#### AGRADECIMIENTOS

José Alfredo López García, agradece el apoyo económico (beca) obtenido por el CONACYT (Proyecto CB-2012-01-No.178110) para la realización de su tesis de Licenciatura, durante la estancia en el CINVESTAV-Mérida, Yucatán, así mismo al CCYTET de Tabasco. En este trabajo contribuyó la IQ Gloria Acosta con el análisis de rayos-X y la Bióloga Ana Ruth Cristóbal Ramos como operadora del SEM.

## V. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AYLOR, D. 1995. **Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation**, MNL 20, PA: ASTM International. Seawater, Ed. Baboian pp. 307-315.
- ASTM G1. 2003. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**, ASTM International.
- ASTM G52. 2000. **Standard Practice for Exposing and Evaluating Metals and Alloys in Surface Seawater**, ASTM International.
- ASTM D1141- 98 (2008). **Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water**. ASTM International.
- FARRO, N. W., VELEVA, L., AGUILAR, P. 2009. **Copper marine corrosion: I. Corrosion rates in atmospheric and seawater environments of Peruvian Port**. The Open Corros. J., 2: 114-122.
- HEIDERSBACH, R. H. 1972. **Metals Hand book** Vol.13, Marine Corrosion, Ohio.
- ISO 8407 INTERNATIONAL STANDARD. 1991. **"Corrosion of metals and alloys – Removal of corrosion products from corrosion test specimens"**.
- ISO 17752. 2012. **Corrosion of metals and alloys —Procedures to determine and estimate runoff rates of metals from materials as a result of atmospheric corrosion**.
- RAICHEV, R., VELEVA, L., VALDEZ, B. 2009. **Corrosión de metales y degradación de materiales**. Depto. de Ed. Universitaria, Baja California. México.
- SCHUMACHER, M. 1979. **Seawater Corrosion Handbook**. New Jersey: Park Ridge.
- SHIFLER, D. 2005. **Understanding material interactions in marine environments to promote extended structural life**. Corros. Sci. Vol. 47, pp.2335-2352.
- VELEVA, L., QUINTANA, P., RAMANAUSKAS, R., POMES, R., MALDONADO, L. 1996. **Mechanism of copper patina formation in marine environments**. Electrochim. Acta, Vol. 41, No.10, pp.1641-1646.
- VELEVA, L., FARRO, W. 2012. **Influence of seawater and its aerosol son copper patina composition**. Appl. Surface Sci, Volume 258, No.24, pp.10072-10076.
- VU DINH HUY, 1994. **Atmospheric Corrosion of Metals in Tropics**. Ed., Chap. 4, p.107, Naukra, Moscow, Russia.