

RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE CONVERSIÓN PARA ACERO GALVANIZADO EN UNA SOLUCIÓN DE NaCl

L.A. Hernández-Alvarado, L.S. Hernández,* A.A. Torres*

Fac. de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Av. Dr. Manuel Nava 6, 78290 San Luis Potosí, SLP, México

*Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Av. Sierra Leona 550, 78210 San Luis Potosí, SLP, México, hersal@uaslp.mx

RESUMEN

Dos fueron los objetivos del presente trabajo, por un lado se utilizaron ensayos convencionales de pérdida de peso y técnicas electroquímicas de corriente continua, para determinar si dos fosfatados o un cromatado eran capaces de proporcionar una protección adicional al acero galvanizado, sin ningún otro recubrimiento como pintura, en condiciones de inmersión en una solución acuosa de NaCl al 3%; y por otro, si los resultados eran aceptables, substituir al cromatado. El ensayo de inmersión se realizó a temperatura ambiente, sin agitación del electrolito y durante 134 días. Los dos fosfatados y el cromatado reciben el nombre genérico de recubrimientos de conversión y se obtuvieron sumergiendo las muestras de acero galvanizado en soluciones ácidas. Las técnicas electroquímicas incluyeron: evolución del potencial de corrosión, resistencia de polarización (R_p), y polarización potenciodinámica. Los dos tipos de ensayos produjeron resultados concordantes indicando que después de una disolución metálica inicial considerable, la velocidad de corrosión disminuyó debido a la formación y crecimiento de películas de productos insolubles que desarrollaron una acción pasivante. El cromatado fue el recubrimiento de conversión que mayor protección adicional proporcionó al acero galvanizado, en los ensayos de inmersión en la solución de NaCl y en el de niebla salina, si bien dicha protección adicional fue disminuyendo al aumentar el tiempo de exposición. Sin embargo, los recubrimientos de conversión con cromo hexavalente crean problemas de salud y contaminación del medio que exigen su substitución.

Palabras clave: acero galvanizado, cromatado, ensayos electroquímicos, fosfatado, niebla salina.

INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de conversión, transformación de la superficie metálica en un producto de corrosión protector, proporcionan una protección adicional al acero galvanizado y retardan la aparición de productos de corrosión blancos. Además, mejoran la adherencia de pinturas u otros acabados orgánicos y aumentan la resistencia a la corrosión de este sistema de protección combinado.

Los recubrimientos por conversión más comunes para el acero galvanizado son el fosfatado y el cromatado, ambos se obtienen haciendo reaccionar la superficie metálica con soluciones químicas apropiadas, para convertirla en una capa continua, cristalina o amorfa, de compuestos escasamente solubles. El cromatado también puede proveer a la superficie metálica de un acabado decorativo, mientras que el fosfatado, aun cuando su fin primordial es aumentar la resistencia a la corrosión, tiene otras aplicaciones que aprovechan su propiedad de aislamiento eléctrico (por ejemplo, en los núcleos laminares de los motores eléctricos), o su capacidad lubricante (por ejemplo, para aumentar la deformabilidad de láminas metálicas) [1].

Aunque la principal aplicación de estos recubrimientos es como pretratamiento para pinturas, también pueden usarse solamente recubiertos por una capa de algún aceite o cera, o sin ella, principalmente como recubrimientos temporales en medioambientes de corrosividad media.

La industria metal-mecánica ha utilizado durante mucho tiempo los recubrimientos de conversión de cromo (cromatado). Se transformaron en el estándar con el que se comparaban muchos tratamientos.

Además de las mejoras en adherencia y resistencia a la corrosión, poseen la propiedad de ser auto-curantes en caso de daño, debido a que las películas de cromo hexavalente pasivantes están constituidas por un gel hidratado que se hincha por absorción de humedad. Al ser un recubrimiento económico que puede controlarse muy fácilmente durante el proceso, el cromatado se convirtió en el pretratamiento predilecto de esta industria [2].

Desgraciadamente el uso de cromo hexavalente representa un gran inconveniente para el medio ambiente en el puesto de trabajo. La exposición del trabajador a un conocido

cancerígeno, el tratamiento de agua que supone la extracción de cromo de las aguas residuales de la instalación, el costo y la responsabilidad de transportar y deshacerse de los lodos de cromo son algunos de los factores que hacen que los aplicadores busquen una alternativa sin cromo hexavalente. Diversos recubrimientos con molibdatos, tungstos, permanganatos o vanadatos fueron la primera alternativa como sustitutos de los cromatados [3-5].

Recientemente se han desarrollado varias alternativas a estos recubrimientos para el acero galvanizado, basadas en sales de zirconio y titanio [6,7], sales de cobalto [8,9], polímeros orgánicos [10,11] y sales de tierras raras [12]. Sin embargo, la preparación y comportamiento anticorrosivo de estas alternativas no está claro y su uso práctico está en duda. Entretanto, la legislación de protección del medioambiente restringe el uso de los cromatados. Como un ejemplo, la Directiva Europea 2000/53/CE limita la cantidad de cromo hexavalente a 2 g/vehículo a partir del año 2003 [13].

Aunque los actuales sistemas de protección son más eficaces que nunca, las restricciones medioambientales, económicas y de fácil proceso hacen que el desarrollo e introducción de nuevas tecnologías sea más difícil que en los últimos años.

El presente trabajo forma parte de un amplio estudio que busca establecer las alternativas ya existentes y descubrir posibles procesos sustitutos. Uno de los objetivos de este trabajo fue comparar los comportamientos anticorrosivos de dos fosfatados y un cromatado, buscando la sustitución de este último, en condiciones de contacto permanente con una solución salina. De acuerdo a los resultados obtenidos, la sustitución no puede darse y actualmente ya se desarrollan otras investigaciones con un producto diseñado como sustituto del cromo hexavalente, a base de una sal alkanolamina de un ácido carboxílico.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

Muestras de lámina de acero al carbono de diferentes tamaños, fueron galvanizadas por inmersión en caliente en dis-

continuo. El peso del recubrimiento de zinc se determinó de acuerdo a la norma ASTM A 90, como de 725 g/m², lo que corresponde a un espesor aproximado de 100 μ m por lado (figura 1). Las muestras galvanizadas fueron desengrasadas con tricloroetileno, fosfatadas o cromatadas, lavadas con agua destilada, secadas y mantenidas en el laboratorio por 3 días antes de someterlas al ensayo de inmersión.

Se utilizaron tres recubrimientos de conversión ampliamente utilizados para el acero galvanizado: un fosfato de zinc modificado con níquel [14], que de ahora en adelante llamaremos simplemente fosfatado; un fosfato conocido comercialmente como T-wash [15], y un cromatado convencional. La composición química y otras características de estos recubrimientos de conversión, determinadas en el laboratorio, están descritas en la tabla 1. Después del cromatado, la superficie del acero galvanizado se tornó amarilla iridiscente, mientras que después de los fosfatados adquirió un color negro mate.

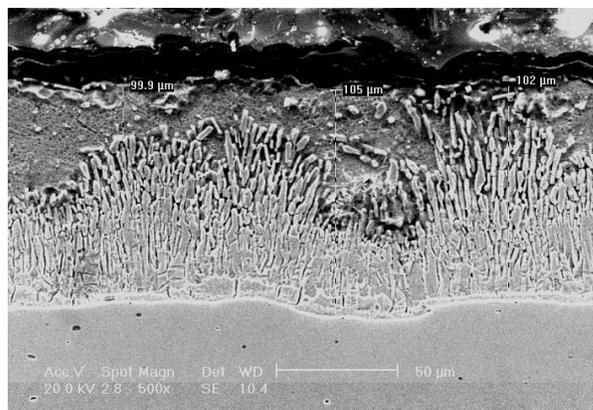


Figura 1. Corte transversal del acero galvanizado mostrando las capas formadas durante el proceso de inmersión en caliente, 500X.

Tabla 1. Algunas características de los recubrimientos de conversión utilizados.

Recubrimiento de conversión	Composición química	pH	Método de aplicación	Peso del recubrimiento (g/m ²)
cromatado	200 g/l dicromato de potasio + 6 cc/l ácido sulfúrico	0.4	inmersión por 20 seg	0.03
fosfatado	66 g óxido de zinc 11 g carbonato de níquel 170 cc ácido fosfórico (75% en peso) 2 cc ácido láctico agua para completar 1 litro de solución	1.5	inmersión por 720 seg	4.52
T-wash	22.50 cc ácido fosfórico 41.25 cc etilenglicol 41.25 cc etanol 2.50 g carbonato de cobre 142.5 cc agua	1.5	aplicado con brocha	2.80

Con el fin de evaluar el efecto benéfico de estos recubrimientos de conversión sobre el acero galvanizado, se sometieron, simultáneamente con muestras sólo galvanizadas, a un ensayo de inmersión en una solución de NaCl al 3%. El efecto protector contra la corrosión se cuantificó por pérdida de peso y empleando técnicas electroquímicas. Muestras de 5 x 5 cm, se utilizaron para la inmersión, a temperatura ambiente y sin agitación de la solución, que tuvo una duración de 134 días. Se extrajeron de la solución muestras por triplicado, a diferentes intervalos de tiempo, para la determinación gravimétrica.

Para aplicar las técnicas electroquímicas, se adhirieron tubos de vidrio a las superficies de las muestras utilizando un sellador de silicona. El tubo que definía un área interior expuesta al electrolito de 10.2 cm², fue llenado con la solución de NaCl. La celda así acondicionada, contenía dos electrodos de grafito de calomelanos saturado (ECS). Durante el tiempo de inmersión se siguió la evolución del potencial de corrosión en circuito abierto (E_{corr}) y se determinaron los valores de la resistencia de polarización (R_p).

Los valores de R_p se determinaron imponiendo una perturbación de ± 10 mV y registrando la respuesta de corriente del sistema. Se calcularon entonces valores de corrosión instantánea (i_{corr}), utilizando la bien conocida ecuación de Stern-Geary (16), $i_{corr} = B / R_p$, con un valor intermedio de 0.026 V, para la constante B. Además, se llevaron a cabo determinaciones de polarización anódica potenciodinámica con una velocidad de barrido de 200 mV/min, empezando en el valor de E_{corr} hasta aproximadamente 1.200 mV_{ECS}.

RESULTADOS

El análisis superficial de las muestras galvanizadas después de aplicarles los tratamientos de conversión, junto con las muestras sólo galvanizadas, se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido (MEB). Las muestras sólo galvanizadas poseen superficies muy lisas, en las que solamente se observan los límites de grano del zinc, rayas y puntos blancos, que corresponden a partículas de plomo (figura 2a). En las muestras cromatadas, aunque a simple vista no se detectan heterogeneidades, cuando se observan en el MEB, aparecen franjas y zonas oscuras sobre un fondo claro, que observadas a mayores aumentos muestran el característico aspecto del recubrimiento microfisurado, debido a la deshidratación y contracción del recubrimiento durante el secado (figura 2b). Este aspecto no homogéneo del cromatado podría inducir a pensar que no tendría un buen comportamiento en el ensayo de inmersión; sin embargo, los resultados obtenidos demuestran que no fue así.

La superficie de las muestras fosfatadas aparece completamente cubierta por una capa densa de pequeños cristales, que favorece un anclaje firme de los recubrimientos orgánicos. La figura 2c, presenta el aspecto de dicha capa cristalina a aumentos elevados. En la figura 2d, de la superficie tratada con el T-wash, aparecen los cristales sólo en algunas partes, dejando huecos, no formando una capa uniforme sobre toda la superficie.

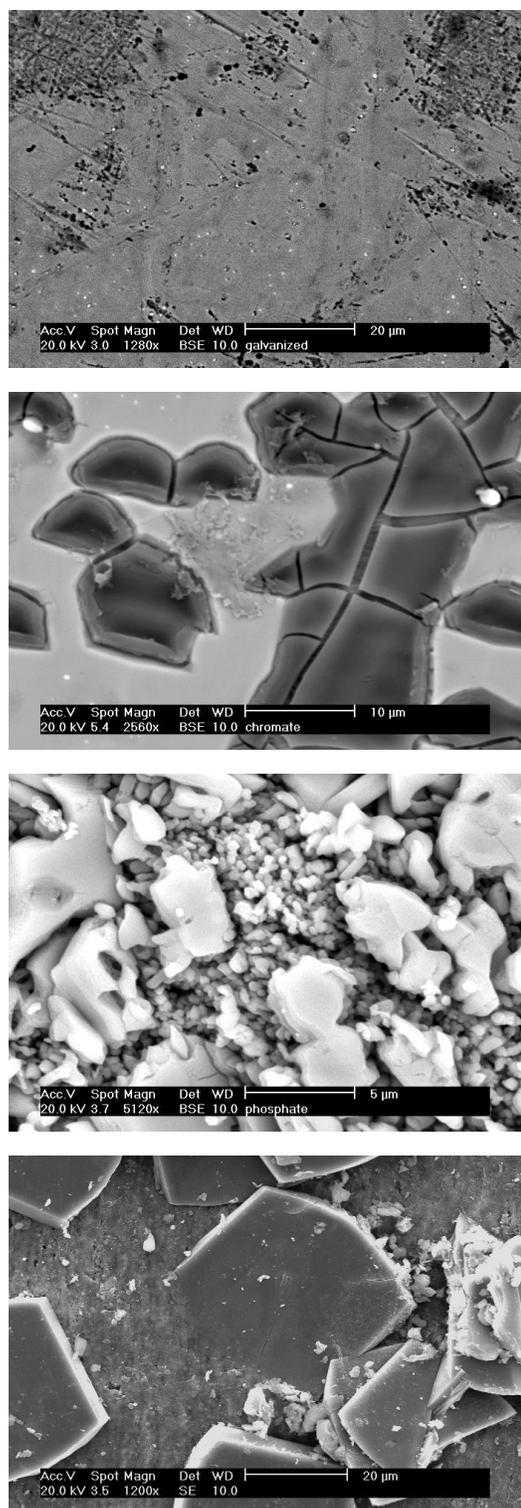


Figura 2. Aspecto de las condiciones superficiales del acero galvanizado: a) solamente galvanizado, 1280X; b) galvanizado + cromatado, 2560X; c) galvanizado + fosfatado, 5120X; d) galvanizado + T-wash, 1200X.

Las velocidades de corrosión del galvanizado desnudo y recubierto se pueden considerar como buenas, aceptables, de acuerdo a la clasificación propuesta por Fontana [17], atendiendo solamente a sus valores absolutos, sin tener en cuenta que se trata de materiales no especialmente recomendados para inmersión permanente en presencia de cloruros.

En la figura 3, aparecen los resultados para muestras retiradas a distintos periodos de inmersión. En esta figura, es evidente que el cromatado y el fosfatado sí disminuyen la velocidad de corrosión del galvanizado hasta el final del periodo de inmersión, para el fosfatado la protección es menor a la proporcionada por el cromatado; mientras que el fosfatado T-wash no sólo no protege al galvanizado, sino que aumenta su velocidad de corrosión. Este comportamiento diferenciado llega ser menos significativo al final del periodo de inmersión. En cuanto a la cinética del proceso, a partir del día 9 en que se retiraron las primeras muestras, las cuatro curvas muestran, inicialmente, una pronunciada disminución de la velocidad de corrosión que va haciéndose menor conforme avanza el tiempo de exposición, indicando que la velocidad de corrosión está gobernada por procesos de difusión.

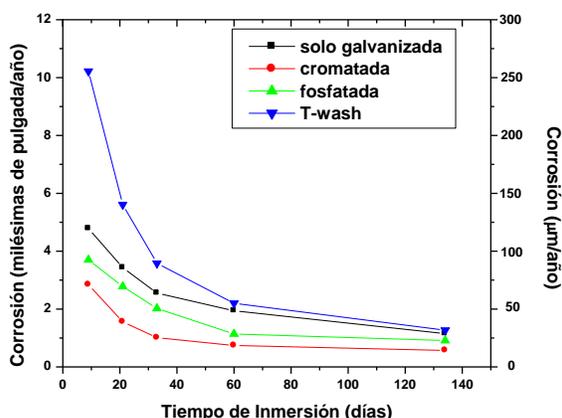


Figura 3. Velocidades de corrosión de las cuatro condiciones superficiales del acero galvanizado, en función del tiempo de inmersión, en una solución de NaCl al 3%.

En la figura 4, aparece la evolución del potencial de corrosión durante el periodo de inmersión. E_{corr} adopta, en los cuatro casos, valores iniciales en torno al potencial en circuito abierto característico del zinc en soluciones salinas aireadas (-900 a -1100 mV_{ECS}), presentando posteriormente dos comportamientos: una permanencia en este intervalo de potencial hasta los 134 días, o bien, una pronunciada elevación hacia potenciales más nobles, tal como se aprecia para las muestras fosfatadas y tratadas con el T-wash. Para las muestras sólo galvanizadas se aprecia una ligera disminución de E_{corr} antes del día 10 de inmersión.

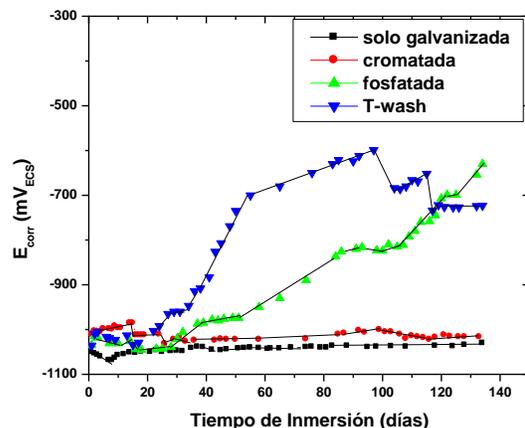


Figura 4. Evolución del E_{corr} en función del tiempo de inmersión en solución de NaCl al 3%.

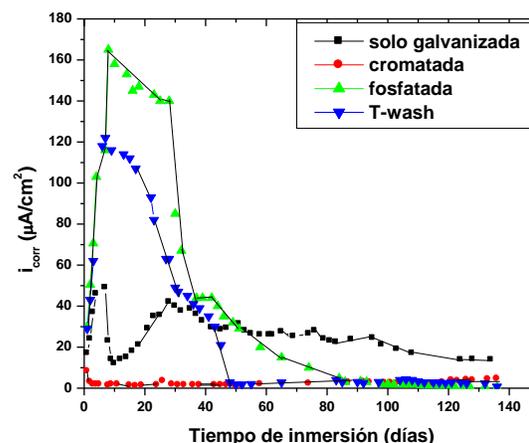


Figura 5. Evolución de la i_{corr} en función del tiempo de inmersión en solución de NaCl al 3%.

El aumento del E_{corr} de las muestras fosfatadas y tratadas con T-wash, coincide con la disminución de sus valores correspondientes de i_{corr} mostrada en la figura 5. Es notable el decremento de la i_{corr} con respecto al tiempo de contacto con la solución y como a partir, aproximadamente, del día 48 (T-wash) y 85 (fosfatado), permanece prácticamente constante. El descenso de E_{corr} de las muestras sólo galvanizadas, corresponde a las fluctuaciones de i_{corr} al inicio del periodo de inmersión. Las muestras cromatadas presentan valores muy bajos de i_{corr} , que tienden a aumentar al final del periodo de inmersión. Los valores numéricos de la i_{corr} vuelven a señalar el comportamiento observado en los resultados del ensayo gravimétrico: menor deterioro de las muestras cromatadas, i_{corr} en el intervalo de 0 - 5 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; el mayor deterioro en las muestras tratadas con la solución T-wash, i_{corr} en el intervalo 0 - 170 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, con las otras dos condiciones superficiales dentro de este intervalo. Cabe

mencionar que en las restantes celdas acondicionadas para los ensayos electroquímicos con los tubos de vidrio, para cada condición superficial, se obtuvieron comportamientos semejantes.

En la figura 6, aparecen las curvas potenciodinámicas de los cuatro estados superficiales del acero galvanizado, después de 1 hora de contacto con la solución de NaCl. Las curvas son muy semejantes indicando claramente que las probetas han alcanzado el estado pasivo. Después de un ataque inicial muy intenso, con abundante desprendimiento de gases en el contraelectrodo, la densidad de corriente alcanza un máximo a la derecha, entre 60 y 100 mA/cm² aproximadamente, (densidad de corriente crítica de pasivación, i_{cp}); para disminuir a valores de unos cuantos mA/cm², que permanecen constante aun cuando aumenta el potencial hasta 1.200 mV_{ECS}. Teniendo presente la similitud de las curvas, puede decirse que la curva del fosfatado, con la i_{cp} más pequeña (63.1 mA/cm²), y la curva para la muestra sólo galvanizada, con el potencial de pasivación primario más negativo (0 mV aproximadamente), son las que presentan la mayor facilidad para alcanzar y conservar el estado pasivo.

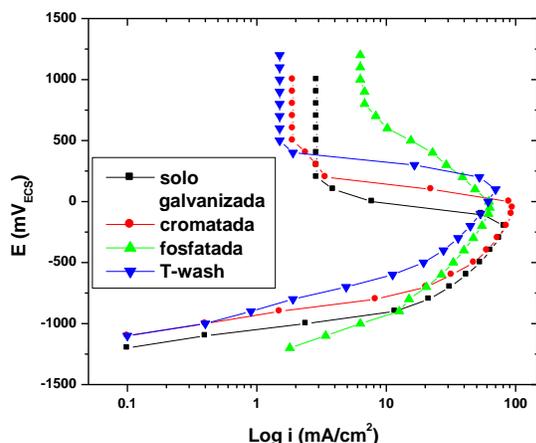


Figura 6. Curvas de polarización anódica potenciodinámica para las cuatro condiciones superficiales del acero galvanizado, en solución de NaCl al 3%.

Finalmente, muestras con las cuatro condiciones superficiales del acero galvanizado fueron sometidas a un ensayo en una cámara de niebla salina, de acuerdo a la norma ASTM B 117. A las 168 horas del ensayo, todas las muestras, con excepción de las cromatadas, estaban completamente cubiertas por productos blancos de corrosión, particularmente las fosfatadas y recubiertas con el T-wash, debido al carácter cristalino de sus recubrimientos. Las probetas cromatadas aparecían lustrosas y en algunas de ellas sólo había desaparecido el color amarillo iridiscente

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La mayoría de los recubrimientos de conversión se disuelven muy lentamente en agua y proporcionan protección limitada en medios acuosos, por ejemplo, el cromo hexava-

lente es lixiviado cuando se pone en contacto con agua y produce una solución local de cromato que forma una película de cromato en una superficie de zinc cromatada expuesta a una solución acuosa. Como consecuencia de la lixiviación, la inmersión de una superficie cromatada en agua destilada por 24 horas produce una marcada pérdida de cromato (18). Como el cromatado y el fosfatado utilizados si protegieron al acero galvanizado durante el periodo de inmersión, se concluye que la lixiviación no disolvió el recubrimiento de conversión por completo. A esta protección contribuyó, definitivamente, el estado quieto (sin agitación) del electrolito y la acumulación de precipitados blancos que forman una película que permanece sobre la superficie y limita el acceso de la solución al zinc metálico, causando que los procesos en la superficie lleguen a ser controlados por difusión. Esta situación trajo como consecuencia que a los 134 días de inmersión, para las cuatro condiciones superficiales, las velocidades de corrosión fueran muy semejantes y los valores de la i_{corr} pequeños.

Respecto al ensayo de pérdida de peso, se ha afirmado que el aumento en la velocidad de corrosión ocasionado por el T-wash, es debido a un efecto galvánico promovido por el cobre, contenido en este recubrimiento (ver tabla 1), que precipita sobre la superficie del zinc y aumenta su velocidad de corrosión (19). Este comportamiento no se presenta con otros fosfatados que no contienen cobre en su formulación, como el aquí considerado; además de que sólo se ha presentado en ensayos acelerados de corrosión, pero no en su exposición a la intemperie.

Los métodos electroquímicos pueden utilizarse para evaluar el desempeño de los recubrimientos, actuando como ensayos acelerados de laboratorio, para determinar la calidad de los mismos, ya sea para el control de los recubrimientos convencionales o para el desarrollo de otros nuevos, y para investigar el mecanismo de protección contra la corrosión. Por lo que su inclusión en estudios como el presente, proporciona una visión diferente de los comportamientos anticorrosivos detectados y brinda la oportunidad de comparación de resultados con los ensayos tradicionales.

El comportamiento de las muestras fosfatadas, tratadas con T-wash y, en menor medida, de las sólo galvanizadas de las figuras 4 y 5, se explica del siguiente modo. Al inicio del periodo de inmersión, la i_{corr} aumenta agudamente acompañada por un desplazamiento de E_{corr} hacia valores más negativos, lo que evidencia aceleración del proceso anódico. Esto es atribuido a la disolución de una capa de óxido (probablemente ZnO), formado antes del experimento (20). En esta etapa la superficie es muy activa hasta alcanzar un máximo, en el que se inicia la precipitación de productos de corrosión blancos que cubren la superficie y limitan el proceso de disolución del zinc. Las especies químicas presentes en esta corrosión blanca, que aparentemente inhibe la corrosión, son ZnO y $ZnCl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ (20). La i_{corr} rápidamente disminuye acompañada por un deslizamiento más o menos gradual de E_{corr} hacia valores más nobles. Finalmente, los valores de i_{corr} permanecen prácticamente constantes, mientras que los de E_{corr} sufren ligeras modificaciones. La aparición de los productos blancos de corrosión se pudo constatar visualmente, al final del ensayo la superficie inmersa estaba completamente cubierta por estos productos;

no así las superficies cromatadas, que sólo habían perdido su color amarillo iridiscente y aparecían brillantes, con algunas manchas negras sobre los límites de grano del zinc. Probablemente los productos de corrosión de las superficies cromatadas fueron solubles durante la duración del experimento y por esto no se pudo observar una disminución rápida de la i_{corr} . Al cabo de los 134 días de inmersión, en estos ensayos o en los de pérdida de peso, no se observaron productos férricos de corrosión (corrosión roja).

En principio, se puede hablar de películas pasivantes en los ensayos de inmersión y electroquímicos, debido a que la película se forma lentamente, espontáneamente; mientras que en la polarización potenciodinámica existe una disolución acelerada del zinc lo que ocasiona una acumulación de productos de corrosión. Al final del barrido de potencial, se observa a simple vista una capa blanquecina sobre la superficie del galvanizado, inicialmente lustrosa, que también disminuye la velocidad de disolución. Sin embargo, esta capa blanquecina no es continua, ni coherente. Es plausible que con películas coherentes disminuya la velocidad de corrosión conforme avanza el tiempo de inmersión. Anteriormente se ha demostrado que existe una disminución de la icp, de aproximadamente 2 órdenes de magnitud, en polarización potenciodinámica, cuando se comparan las curvas de muestras después de 1 hora y 10 días de inmersión (21).

En la figura 6, al observar la elevada reactividad previa a la icp, podría pensarse que la capa de zinc ha sido completamente disuelta y es la capa de intermetálico Zn-Fe la que presenta el comportamiento pasivo. Para resolver esta cuestión, se llevó a cabo un barrido de potencial idéntico sobre una lámina de zinc, encontrando exactamente la misma forma de la curva, por lo que se puede afirmar que aún existe zinc sobre la superficie del galvanizado. Por otro lado, la similitud de las curvas anódicas, para condiciones superficiales del acero galvanizado similares a las aquí consideradas, ha sido señalada con anterioridad (22,23). Estos autores también señalaron que la principal diferencia detectada entre muestras recubiertas y sólo galvanizadas se encuentra en las regiones catódicas (no determinadas en el presente estudio), la reducción de oxígeno está muy inhibida en la presencia de una película cromatada.

CONCLUSIONES

1. El cromatado fue el recubrimiento de conversión que mayor protección adicional proporcionó al acero galvanizado en los ensayos de inmersión en una solución de NaCl y en el de niebla salina. Sólo uno de los fosfatos utilizados ejerció acción protectora sobre el acero galvanizado.
2. Después de un ataque inicial de mediana intensidad, la velocidad de corrosión disminuye por la aparición y crecimiento de películas de productos de corrosión que realizan una acción pasivante.

Agradecimientos. Los autores agradecen al Fondo de Apoyo a la Investigación de la UASLP, el apoyo recibido (C02-FAI-04-15.20).

REFERENCIAS

1. T.W. Cape, "Phosphate Conversion Coatings", en: Metals Handbook Vol 13 "Corrosion", Ninth Ed, ASM International, Metals Park, Ohio, 1987, 389-395.
2. R.R. Jerman, Pinturas y Acabados Industriales, 2002, **XLIV** (280), 31.
3. E. Almeida, L. Fedrizzi and T.C. Diamantino, Surface and Coatings Technology, 1998, **105**, 97.
4. E.A. Lizlous, Corrosion, 1976, **32**, 263.
5. G.D. Wilcox, D.R. Gabe and M.E. Warwick, Corr. Scie., 1988, **28**, 577.
6. P.D. Deck and D.M. Reichgott, Metal Finishing, 1992, **9**, 29.
7. B.R.W. Hinton, Metal Finishing, 1991, **89**, 55.
8. A. Barbucci, M. Delucchi and G. Cerisola, Progress in Organic Coatings, 1998, **33**, 131.
9. G.D. Wilcox and J.A. Wharton, Trans IMF, 1997, **75**, B140.
10. T.F. Child, Revue Surface, 1998, **280**, 56.
11. C.R. Tomachuk, L. de Rosa, T. Monetta and F. Bellucci, Proc. 15th International Corrosion Congress, Granada, Spain, 2002.
12. C.B. Breslin and M. Geary, Corr. Scie., 1998, **54**, 964.
13. Directiva 2000/53/CE del Parlamento Europeo, JOCE n1 L269, Octubre 2000.
14. E.W. Horvick, Painting Galvanized Steel, in Steel Structures Painting Manual, Vol I "Good Painting Practice", 2nd Ed, Steel Structures Painting Council, Pittsburgh, PA, 1989, 481-489.
15. F.D. Timmins, Adhesion of paints to zinc surfaces, *Proceedings of the UK National Corrosion Conference*, London, England, 1982, 23-24.
16. M. Stern and A.L. Geary, J. Electrochem. Soc., 1957, **104**, 56.
17. M.G. Fontana, Corrosion Engineering, 3rd edition, Mc-Graw Hill, Singapore, 1987, 172.
18. X.G. Zhang, Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Plenum Press, New York, 1996, 16-17.
19. D.G. Jones, *Proc. Fifteenth International Galvanizing Conference*, Roma, Italy, 1988, G13/1 - G13/19.
20. G.A. El-Mahdy, A. Nishikata, T. Tsuru, Corr. Scie., 2000, **42**, 183-194.
21. L.A. Hernández-Alvarado, L.S. Hernández and O. Domínguez, *Proc. 15th International Corrosion Congress*, Granada, Spain, 2002, paper 207.
22. R.L. Zeller III and R.F. Savinell, Corr. Scie., 1986, **26** (5), 389.
23. A.A.O. Magalhaes, I.C.P. Margarit and O.R. Mattos, *Proc. EIS 98*, Rio de Janeiro-Brasil, 1998, 239-241.