

# Mecanismos de corrosión e inhibición electroquímica del acero galvanorrecoído\*

M.A. Arenas\*\* y J.J. de Damborenea\*\*

## Resumen

Se ha estudiado el mecanismo de corrosión de un acero galvanorrecoído, en 0,6 M de cloruro sódico, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica. Los resultados revelan que el sistema, para tiempos mayores de 48 h de inmersión y hasta 1 mes en NaCl, está controlado por un proceso de difusión en capa finita. A su vez, se ha estudiado la efectividad de sales de cerio como inhibidor añadido en el medio agresivo, obteniéndose porcentajes de inhibición del 85% para concentraciones de 500 y 1.000 ppm a las 24 h de exposición. Además, los espectros de impedancia electroquímica revelan un cambio en el mecanismo de corrosión del galvanorrecoído por la adición del cerio en el medio.

## Palabras clave

Corrosion. Acero galvanorrecoído. Cerio. Inhibidor. Impedancia.

# Electrochemical corrosion and inhibition mechanisms of galvanized steel

## Abstract

The corrosion mechanism of galvanized in 0,6 M NaCl has been evaluated by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS). After 48 hours and for longer immersion time, up to 1 month, in sodium chloride, the system is controlled by a diffusion process at finite layer. Moreover, the effectiveness of cerium salts as inhibitor added in the electrolyte has been studied. Inhibition percentages of about 85% for 500 and 1000 ppm at 24 hours have been found. On the hand, changes in the corrosion mechanism due to the cerium presence were shown.

## Keywords

Corrosion. Galvanized. Cerium. Inhibitor. EIS.

## 1. INTRODUCCIÓN

El acero galvanizado es uno de los materiales con mayores aplicaciones en la ingeniería civil por su relativo bajo coste y sus buenas propiedades tanto mecánicas como de resistencia a la corrosión, fundamentalmente atmosférica<sup>[1 y 2]</sup>. Una variedad de este material es el conocido como acero galvanorrecoído<sup>[3]</sup> (*galvanized* según la nomenclatura sajona), desarrollado a finales de los años 80 debido a las exigencias demandadas en la industria del automóvil;

esto es, 10 años sin perforación y 5 años sin corrosión cosmética en la carrocería de los automóviles<sup>[4]</sup>.

El acero galvanorrecoído es el resultado de un proceso de difusión térmica que sufre un acero galvanizado cuando es sometido a un tratamiento de recoído a temperaturas de entre 500 °C y 550 °C durante, aproximadamente, 10 s. Este tratamiento térmico suele estar acoplado en las líneas de galvanizado en continuo. El recubrimiento que se obtiene mediante este proceso térmico cuenta con distintas fases Fe-Zn<sup>[5]</sup> y presenta un aspecto uniforme, gris

\* Trabajo recibido el día 8 de julio de 2005 y aceptado en su forma final el día 15 de noviembre de 2005.

\*\* Departamento de Corrosión y Protección Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas, CENIM-CSIC; Av. Gregorio del Amo 8, E-28040 Madrid, España.

mate y libre de floreado. Los espesores del recubrimiento suelen estar comprendidos entre 6 y 11  $\mu\text{m}$ . La formación del galvanorrecocido depende del control de numerosos factores siendo especialmente importantes el tiempo de permanencia en el horno, la temperatura de tratamiento y la velocidad de enfriamiento. Por otro lado, la estructura del recubrimiento a su vez dependerá de la composición del sustrato y del baño. Este proceso está restringido técnicamente a galvanizados de bajo peso (máximo  $100 \text{ g/m}^2$  por superficie, lo que equivale a  $14 \mu\text{m}$ ).

En la actualidad el galvanorrecocido es el recubrimiento más utilizado en la industria del automóvil, empleándose en la fabricación de piezas de motor, carrocería, etc., y se ha convertido en una alternativa en algunas de las aplicaciones en las que se hasta ahora se usaba la chapa de acero galvanizado debido a la mejora en la soldabilidad y pintabilidad respecto al zinc<sup>6 y 7</sup>.

Una de las situaciones que origina mayores problemas de corrosión en la industria automovilística es la que se desarrolla en las uniones entre chapas, debido a la acumulación de agua, sales y otros agentes agresivos. Por tanto, el objetivo del presente trabajo es la evaluación del mecanismo de corrosión de la aleación Zn-Fe, acero galvanorrecocido, en soluciones de cloruro sódico que simulan las condiciones en servicio en las que se desarrollan princi-

palmente los problemas de corrosión. Además, se evaluará el efecto inhibitor de las sales de cerio añadidas en el medio agresivo, para determinar su eficacia como inhibidores ambientalmente limpios para el acero galvanorrecocido.

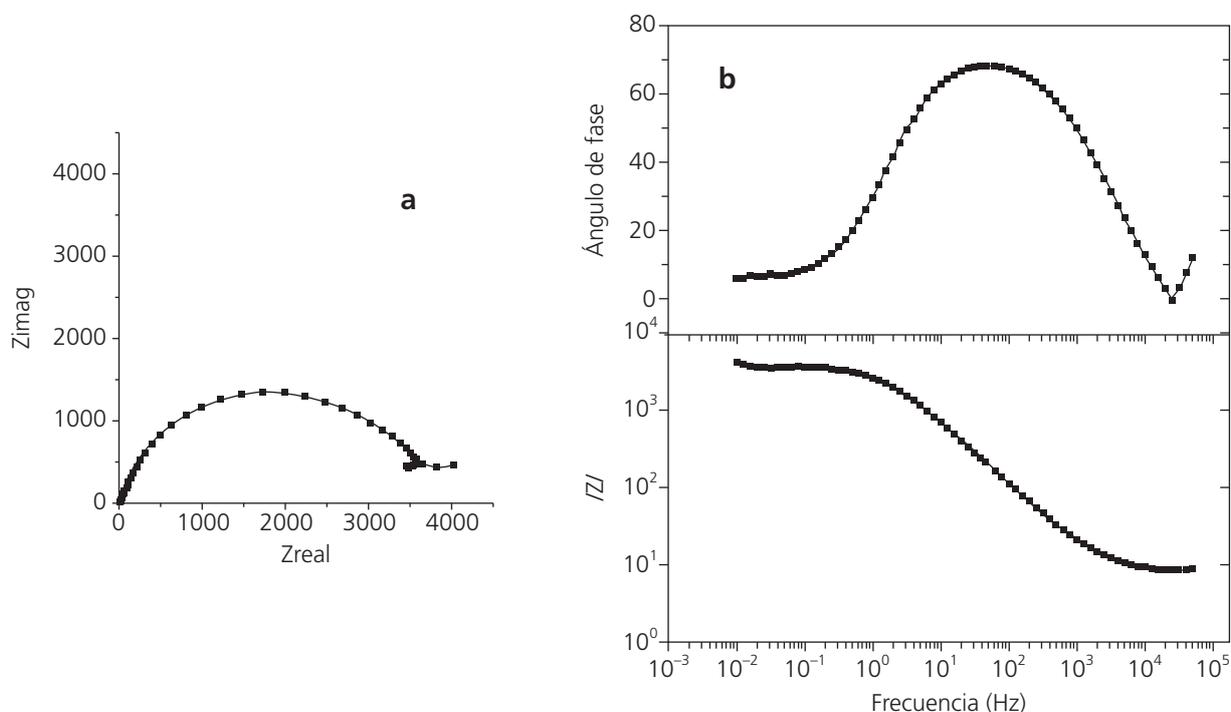
## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se ha empleado una aleación de composición Zn-10 % Fe, de 8-10 mm de espesor, conocida comercialmente como acero galvanorrecocido cuya sustrato base es un acero al carbono.

Las medidas electroquímicas se han llevado a cabo a temperatura ambiente en una celda convencional de tres electrodos, donde el electrodo de referencia es un electrodo de calomelanos, el contraelectrodo es un hilo de platino y la muestra objeto de estudio constituye el electrodo de trabajo. El medio agresivo empleado fue 0,6 M NaCl. Las curvas de polarización lineal se realizan a una velocidad de  $0,16 \text{ mV/s}$  desde un potencial catódico de  $-100 \text{ mV vs. Ecorr}$  hasta un potencial anódico de  $100 \text{ mV vs. Ecorr}$ .

El efecto inhibitor de las sales de cerio se ha estudiado mediante la adición de distintas concentraciones del inhibidor, entre 100 a 1.000 ppm de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , en el medio agresivo.

La efectividad del inhibidor se calcula en porcentaje de inhibición, empleando la siguiente ecuación:



**Figura 1.** Espectros de impedancia del acero galvanorrecocido después de 15 min en 0,6 M NaCl 3,56 %. a) Diagrama de Nyquist y b) diagramas de Bode.

Figure 1. Impedance plots of galvanized after 15 min immersion in 0,6 M NaCl. a) Nyquist plot and b) Bode plots.

$$P.I. (\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (1)$$

donde,  $i_{corr}^0$  y  $i_{corr}$  denotan el valor de la densidad de corriente de corrosión del sistema sin y con inhibidor, respectivamente, obtenidas por extrapolación lineal de las curvas de polarización.

A su vez, se han llevado a cabo medidas de impedancia electroquímica para estudiar el mecanismo del proceso corrosivo. Se ha aplicado una señal de polarización de 10 mV (r.m.s.), en un rango de frecuencias de 50 kHz a 10 mHz.

Los tiempos de ensayo estudiados en la solución de 0,6 M NaCl y en las soluciones con distintas concentraciones de cerio comprenden desde los 15 min a 1 mes de inmersión.

Finalmente, se ha caracterizado el efecto de la adición del inhibidor en el medio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energías (EDS)

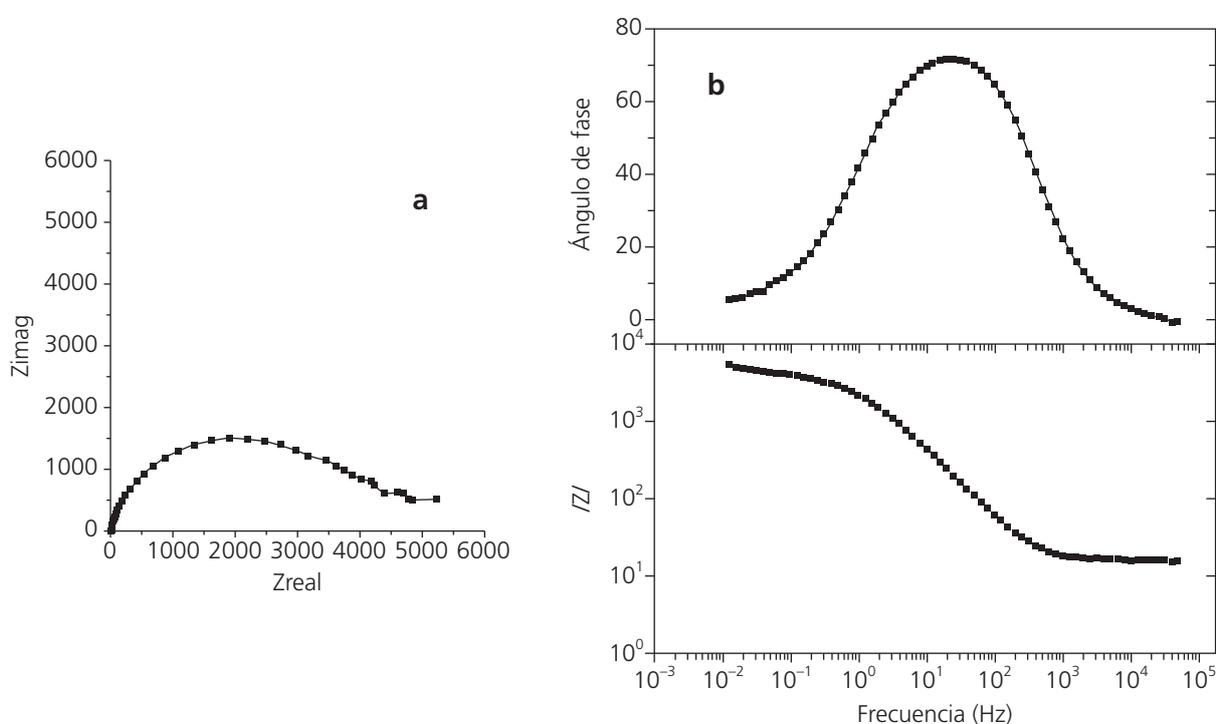
### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El diagrama de Nyquist del acero galvanorrecocido tras 15 min de exposición en NaCl (Fig. 1a), presen-

ta un único arco capacitivo que termina en un bucle inductivo. El diagrama de Bode del ángulo para este tiempo de ensayo, revela la existencia de un solo máximo que se manifiesta en el diagrama de Bode del módulo de la impedancia mediante la aparición de una pendiente en el tramo rectilíneo (Fig. 1b).

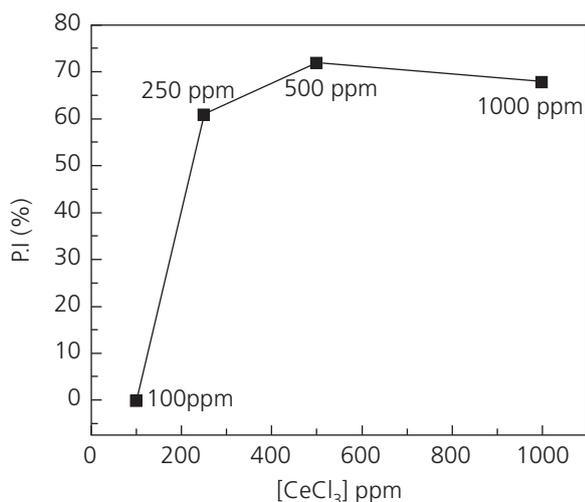
Los diagramas de impedancia en soluciones con 100 y 250 ppm de cerio tras 15 min de inmersión, presentan un aspecto análogo al descrito para el cloruro sódico y, a concentraciones mayores para los mismos tiempos de ensayo, 500 y 1.000 ppm, únicamente se observa en el diagrama de Nyquist que el arco termina en una cola que no está claramente definida, paralela al eje de la parte real de la impedancia (eje X) (Fig. 2a). El comportamiento en las bajas frecuencias podría estar relacionado con la existencia de dispersiones en este rango de frecuencias, debido a inestabilidades del sistema durante los instantes iniciales de inmersión.

La capacidad del único semicírculo que aparece en los espectros de impedancia estimada a partir del diagrama de Bode del ángulo es de  $17 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , para el acero galvanorrecocido en la solución de cloruro sódico, y está comprendida entre  $14\text{-}32 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  para todas las concentraciones de cerio estudiadas. Estos valores, típicamente representan a una doble capa y,



**Figura 2.** Diagramas de impedancia del acero galvanorrecocido en una solución de cloruro sódico con 1.000 ppm de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  después de 15 min de inmersión. a) Diagrama de Nyquist y b) diagramas de Bode.

*Figure 2. Impedance plots of galvannealed following 15 min immersion in a sodium chloride solution with 1,000 ppm  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . a) Nyquist plot and b) Bode plots.*



**Figura 3.** Porcentajes de inhibición calculados a partir de las curvas de polarización lineal tras 15 min de inmersión.

Figure 3. Inhibitor percentages obtained from polarization curves after immersion for 15 min.

por tanto, la constante de tiempo sería consecuencia del proceso de transferencia de carga.

Por otro lado, la resistencia de transferencia de carga obtenida a partir del diámetro del semicírculo, en el diagrama de Nyquist para todas las concentraciones de inhibidor, es del mismo orden que la descrita por el sistema en cloruro sódico, unos  $3.000 \text{ W}\cdot\text{cm}^2$ . Así, los resultados en los instantes iniciales de inmersión en el medio con cerio parecen indicar que no existe modificación en el mecanismo de corrosión de la aleación Zn-Fe por la presencia del inhibidor en el electrolito. A su vez, la cinética del proceso corrosivo tampoco se ve modificada significativamente por la presencia del inhibidor en el medio como indican los porcentajes de inhibición no muy elevados que se estimaron a partir de las curvas de polarización tras 15 minutos (Fig. 3).

Este comportamiento parece mantenerse para mayores tiempos de inmersión, 24 h, ya que, aunque con las concentraciones de 500 y 1.000 ppm, se obtienen porcentajes de inhibición de hasta un 85 %, no se llegan a alcanzar valores del 90 % como sucedía para el acero galvanizado empleando las mismas concentraciones de inhibidor<sup>[8]</sup>. Por tanto, parece que para tiempos cortos de inmersión, las sales de cerio son un inhibidor más eficaz para el zinc que para una aleación zinc-hierro. Este hecho podría deberse a que, durante los instantes iniciales se produce la disolución preferencial del zinc frente al hierro, lo que origina un enriquecimiento de hierro en superficie. La presencia de una alta concentración de hierro favorece la cinética catódica en la aleación Zn-Fe respecto al zinc ya que el hierro es

**Tabla I.** Valores experimentales de la capacidad de la doble capa del acero galvanorrecoado en 0,6M NaCl

Table I. Experimental capacitance values of the metal double layer for galvannealed in 0,6 M NaCl

Tiempo de inmersión	$C_{dl}$ (mF/cm <sup>2</sup> )
48 h	76,50
72 h	184,69
96 h	115,66
1 semana	102,99
2 semanas	152,08
3 semanas	127,30
1 mes	164,75

un cátodo muy efectivo para la reducción del oxígeno. Por tanto, parece que se necesitarían concentraciones de cerio mayores para proporcionar una resistencia a la corrosión significativa. Los resultados obtenidos estarían de acuerdo con Böhm *et al.*<sup>[9]</sup>, donde se concluye que los cationes de tierras raras en solución son inhibidores de corrosión efectivos para el zinc y el hierro, mientras que podrían ser menos eficaces en el proceso de inhibición catódica del hierro cuando está combinado con zinc.

Sin embargo, aunque la cinética del proceso no se inhibe completamente por la adición de sales cerio, el mecanismo corrosivo parece modificarse al aumentar el tiempo de inmersión según se revela en la evolución de los diagramas de impedancia con el tiempo de exposición como se muestra a continuación.

En la figura 4 se presenta la evolución de los diagramas de Nyquist con el periodo de exposición en cloruro sódico. En ellos, se observa la existencia de dos arcos a partir de las 48 h; el primero de ellos está muy deprimido mientras que el segundo no llega a cerrarse. En los diagramas de Bode (Fig. 5), la constante de tiempo asociada al primer arco se manifiesta en forma de un pequeño hombro en el rango de frecuencias intermedias. Dicha constante de tiempo se revela con mayor claridad al aumentar el tiempo de inmersión en el medio agresivo. En cuanto al segundo arco, aparece en forma de máximo achatado en las bajas frecuencias.

La estimación de los valores de las capacidades a partir de los diagramas de Bode, tras 48 h de ensayo, proporciona un valor de  $76,50 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  para la capacidad en el rango de las medias frecuencias y de  $622,82 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  para la capacidad de la constante de tiempo a bajas frecuencias.

Por tanto, se puede concluir, a partir de los resultados experimentales, que la constante de tiempo en el rango de las frecuencias intermedias estaría relacionada con un proceso de transferencia de carga, con valores de capacidad superiores a los asociados

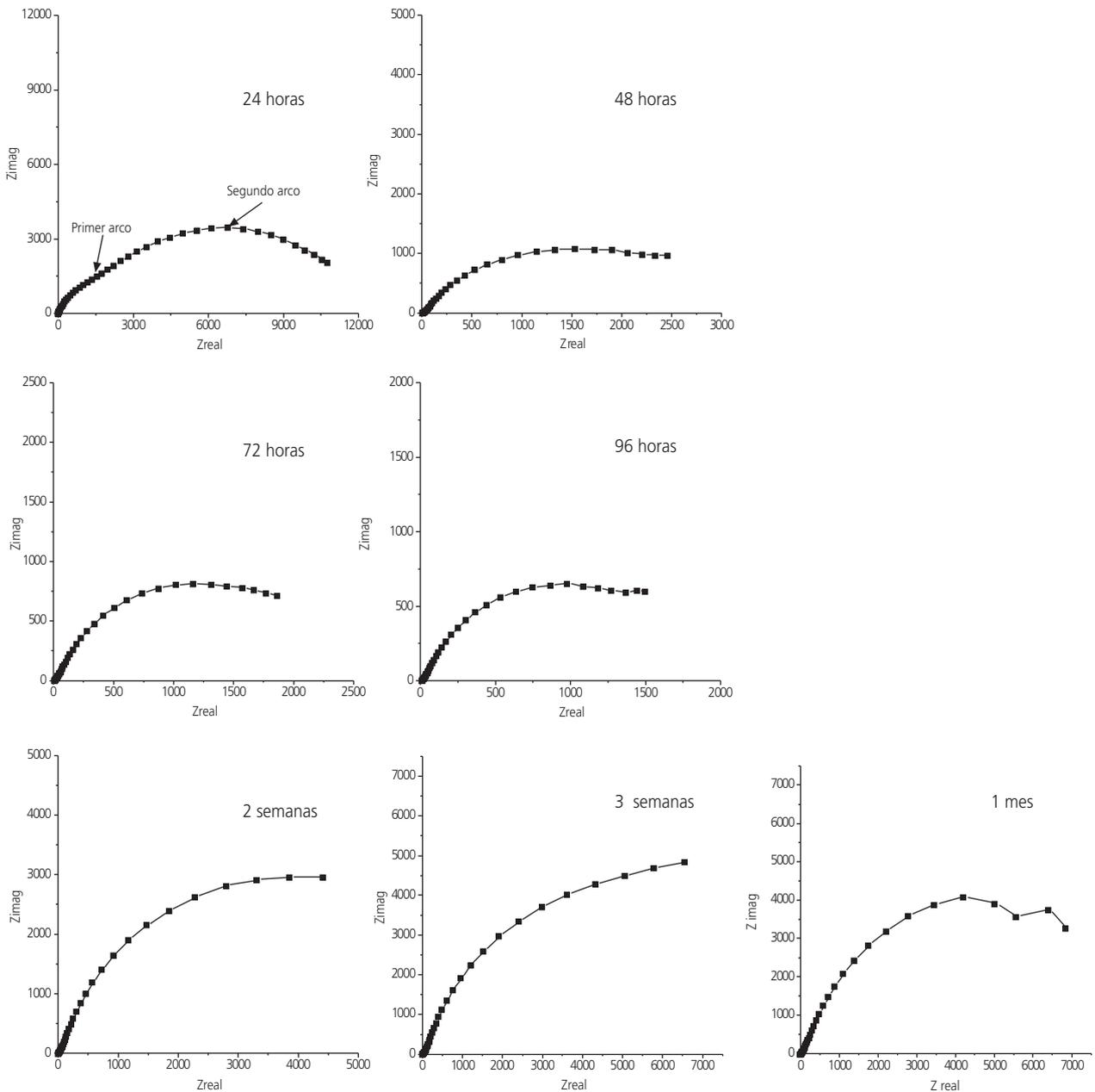


Figura 4. Evolución de los diagramas de Nyquist del galvanorrecocido con el tiempo de inmersión en cloruro sódico.

Figure 4. Evolution of Nyquist diagram with time for galvannealed in sodium chloride.

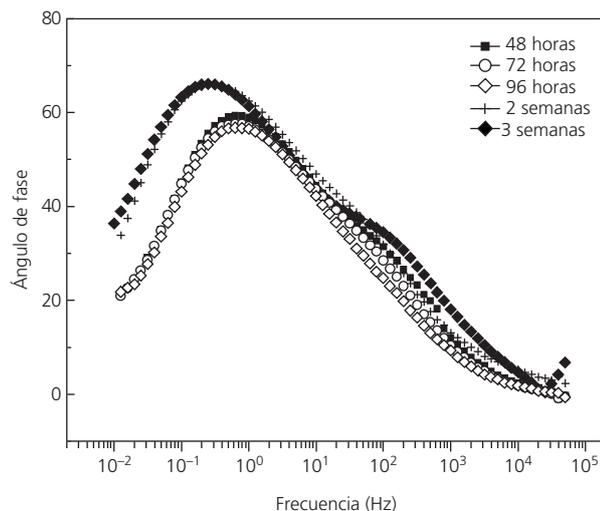
típicamente a una doble capa. A mayores tiempos de inmersión la capacidad asociada a esta constante de tiempo, tabla I, aumenta y está comprendida entre 100 –200  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ . Estos valores de pseudo-capacidad estarían fundamentalmente asociados a un aumento del área de ataque debido al deterioro de la capa delta del recubrimiento.

En cuanto al proceso que se revela en las bajas frecuencias, valores tan altos de pseudo-capacidad, 622,82  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ , a las 48 h de exposición, indican que esta constante de tiempo podría relacionarse con proceso de difusión. Dicho proceso se manifiesta como un arco en el diagrama de Nyquist lo que indicaría

que la difusión sucede en una capa de espesor finito. Esto, significa que el gradiente de concentración de especies se dará en una capa sobre la superficie y no en todo el electrolito. En estos casos, el coeficiente de difusión se puede calcular de manera experimental a partir de la siguiente expresión<sup>[10]</sup>:

$$\sigma = 1,63 \cdot Z''_{max} \cdot \sqrt{w_{max}} \quad (2)$$

en la que  $Z''_{max}$  y  $w_{max}$  son la componente de la impedancia difusional y la frecuencia, en el máximo del arco de las bajas frecuencias, respectivamente.



**Figura 5.** Evolución de los diagramas de Bode del ángulo del acero galvanizado en 0,6 M NaCl.

Figure 5. Evolution of Bode phase plot for galvanized in 0,6M sodium chloride.

**Tabla II.** Valores del coeficiente de difusión en capa finita obtenido para el acero galvanizado en NaCl

Table II. Diffusion coefficient of the finite layer for galvanized in a sodium chloride solution

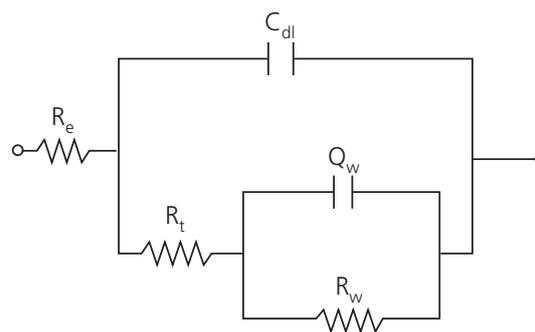
Tiempo de inmersión	s(W·s <sup>-1/2</sup> )
48 h	988,53
72 h	742,30
96 h	595,93
1 semana	670,90
2 semanas	1523,68
1 mes	1447,84

En la tabla II se presentan los valores de  $s$  encontrados usando la expresión (2) para los distintos tiempos de exposición.

Para comprobar que el sistema se encuentra bajo un control por difusión en capa finita, se simuló los datos experimentales mediante el circuito equivalente de la figura 6. En dicho circuito, el proceso de difusión vendrá representado por un elemento de fase constante en paralelo,  $Q_w$ , con una resistencia difusional,  $R_w$ .

Como se recoge en la figura 7, los datos experimentales y los simulados poseen una buena correlación para diferentes periodos de inmersión. En la misma figura se indican a su vez los valores de los diferentes elementos del circuito.

La relación  $R_t/\sigma$ , estimada a partir de los datos obtenidos de la simulación, ofrece valores menores de 0,1 en todos los casos, lo que indica que la etapa de difusión controla el proceso global de corrosión.



**Figura 6.** Circuito equivalente empleado para simular el comportamiento del sistema en cloruro sódico.

Figure 6. Equivalent circuit to describe the system behaviour in sodium chloride.

Cuando un sistema presenta control por difusión en capa finita se puede estimar la densidad de corrosión, que en este caso coincidirá con la intensidad límite de difusión,  $i_l$ , a partir de la expresión<sup>[11]</sup>:

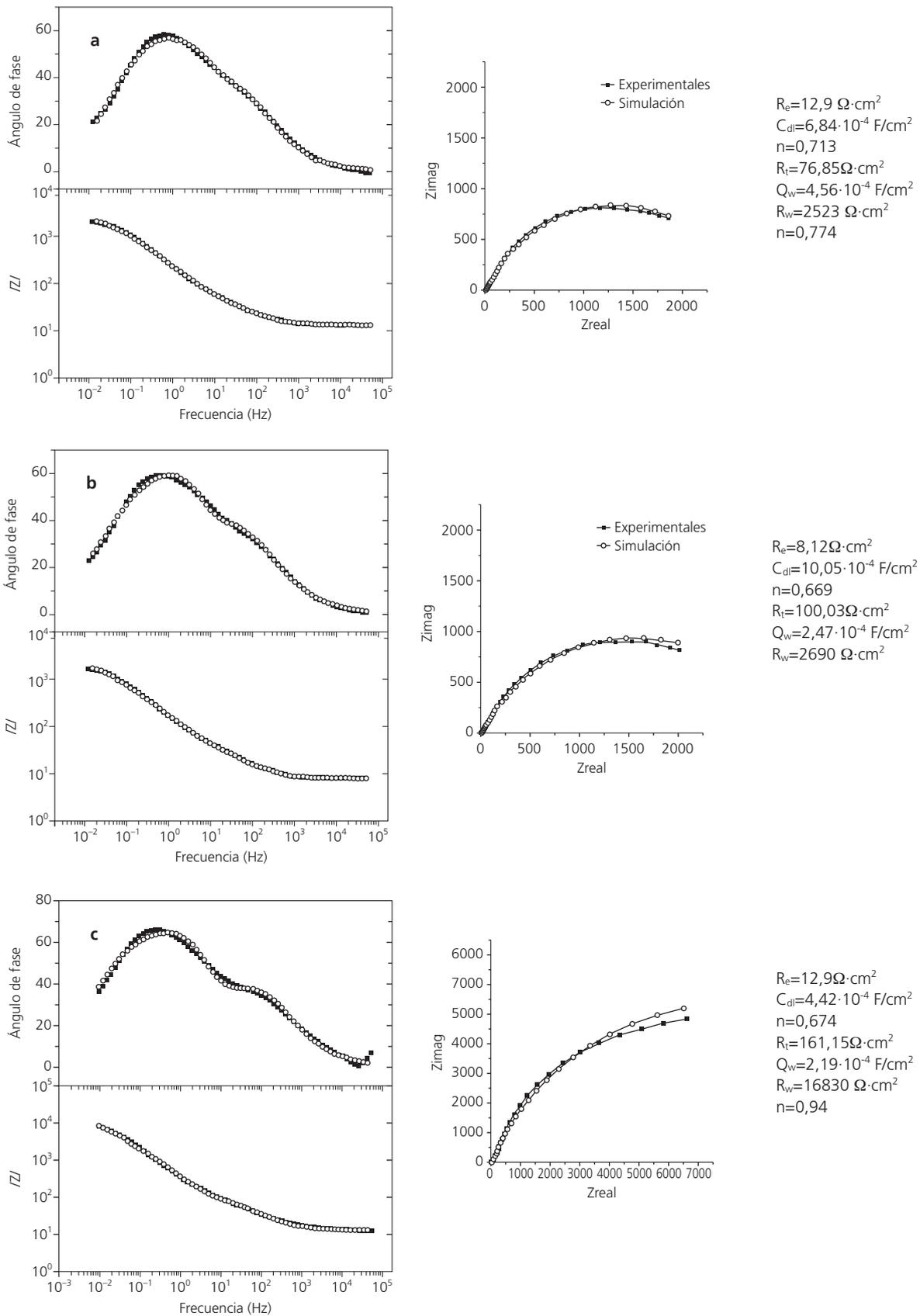
$$i_l = \frac{RT}{nFZ_w} \quad (3)$$

donde,  $R$  es la constante de los gases nobles,  $T$  la temperatura ambiente,  $n$  el número de electrones intercambiados,  $F$  la constante de Faraday y  $Z_w$  el valor de la impedancia, cuando  $\omega \rightarrow 0$ .

El cálculo de la densidad de corriente de corrosión se puede llevar a cabo considerando  $Z_w$  como el valor obtenido en la simulación de los diagramas de impedancia tras 1 semana de inmersión (Fig. 7b) para la resistencia asociada al proceso difusivo,  $R_w$ . Sustituyendo en (3) se encuentra un valor de  $4,7 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup> para la densidad de corriente de corrosión.

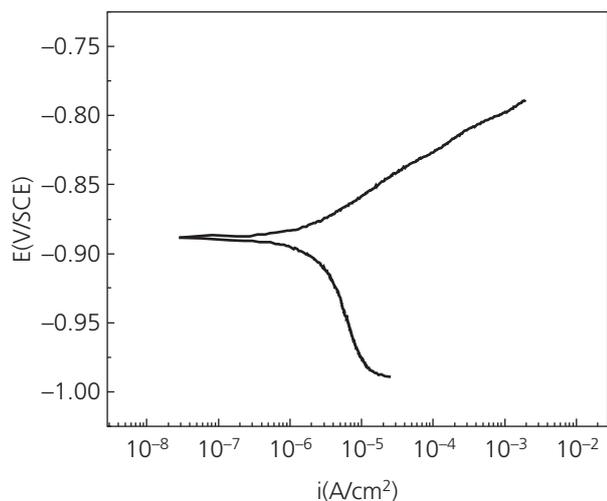
Al realizar una curva de polarización lineal a la semana de inmersión, se observa que el sistema está bajo control catódico (Fig. 8), lo que corroboraría los resultados obtenidos a partir de la razón  $R_t/\sigma$  de los diagramas de impedancia. Además, se encuentra que los valores de densidad de corriente de corrosión calculados de la curva de polarización,  $5 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>, son del mismo orden que los estimados a partir de los diagramas de impedancia.

Sin embargo, cuando el inhibidor está presente en el medio, a partir de 24 h de exposición, se revela únicamente la existencia de un máximo central en el diagrama de Bode del ángulo, frente a los dos exhibidos por el acero galvanizado en NaCl. Dicho máximo se desplaza hacia frecuencias menores y se ensancha cuando el periodo de inmersión aumenta (Fig. 9) y es, tras 1 semana de exposición, cuando se observa claramente la existencia de dos máximos. La evolución de los diagramas de impe-



**Figura 7.** Simulación de los datos experimentales correspondientes a un acero galvanorrecocido a a) 72 h, b) 96 h y c) 3 semanas de inmersión en cloruro sódico.

*Figure 7. Experimental and simulated data using the equivalent circuit given in Figure 6 for galvannealed in NaCl after immersion for a) 72 h, b) 96 h and c) 3 weeks.*



**Figura 8.** Curva de polarización lineal del acero galvanorrecocido después de 1 semana de inmersión en NaCl.

Figure 8. Polarization curve for galvanized following 1 week immersion in NaCl.

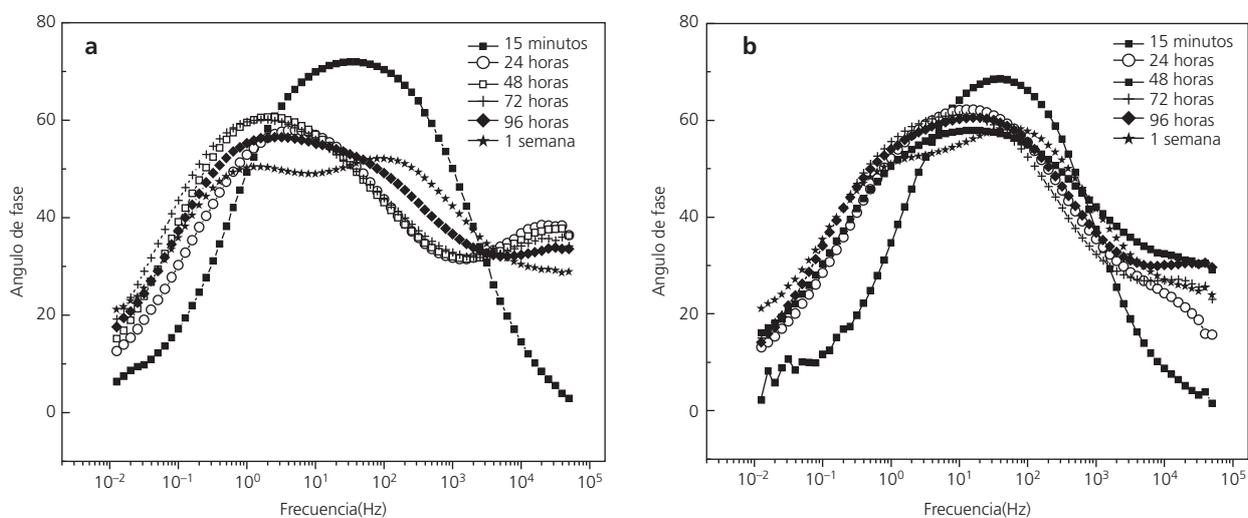
dancia descrita es análoga para todas las concentraciones de cerio estudiadas.

Una estimación de los valores de capacidad, a partir del diagrama de Bode del ángulo, revela que para el proceso a frecuencias intermedias, la capacidad es del orden de  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  y, a frecuencias más bajas, varía desde  $40\text{-}60 \mu\text{F}/\text{cm}^2$  cuando el inhibidor está presente en el medio. Estas capacidades difieren de los elevados valores de pseudo-capacidad, del orden de  $10^4 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , encontrados para el acero galvanorrecocido en cloruro sódico. Por tanto, la presencia de cerio parece modificar el control por

difusión en capa finita, exhibido por el acero galvanorrecocido en NaCl para los mismos tiempos de inmersión. Así, dichos resultados evidencian diferencias claras en el mecanismo que controla el proceso corrosivo cuando el cerio está presente en el electrolito. En este caso, podríamos considerar que la constante de tiempo en el rango de bajas frecuencias está relacionada con la presencia de la doble capa electroquímica del metal, mientras que la constante a frecuencias intermedias, cuyo valor de capacidad es de  $10 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ , estaría relacionada con la presencia de la capa generada en la superficie por la precipitación de cerio.

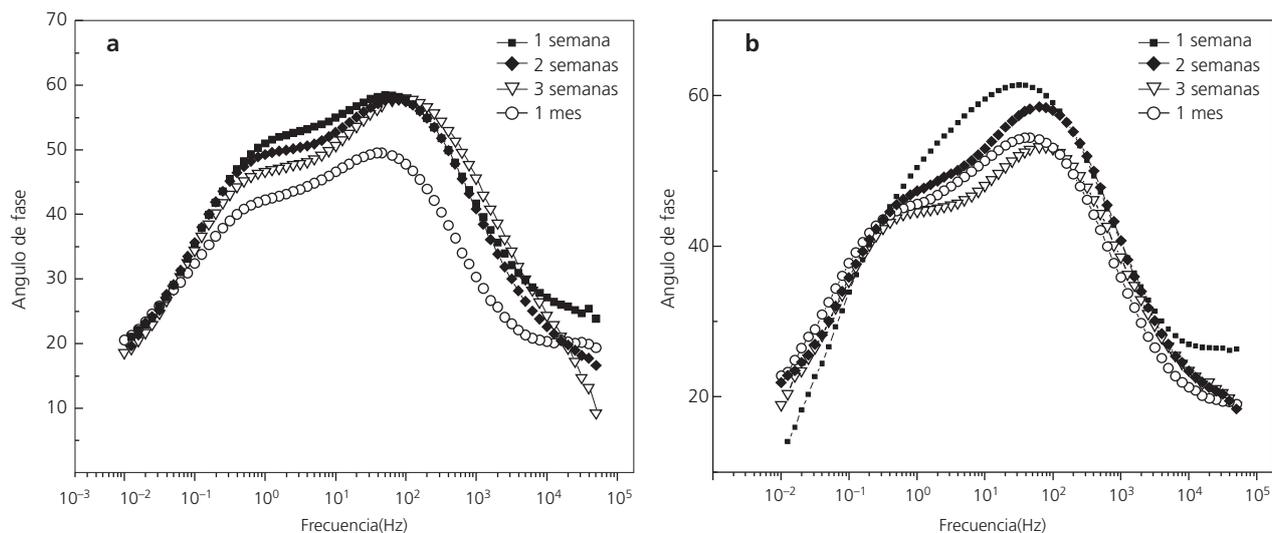
Cuando el tiempo de inmersión en soluciones con inhibidor aumenta hasta 1 mes, se definen más claramente las dos constantes de tiempo en el diagrama del ángulo de Bode (Fig. 10). El máximo asociado al metal (a bajas frecuencias) se deprime de forma más notable que el correspondiente a la capa, indicando que el sistema posee una gran actividad. Por otro lado, los diferentes valores del ángulo de fase asociados a la respuesta proveniente de la capa de cerio generada con respecto a la aleación Zn-Fe en cloruro sódico ponen de manifiesto la diferente naturaleza de la capa generada en los distintos electrolitos.

Los diagramas indican que las concentraciones de inhibidor ensayadas no detienen el proceso corrosivo de la aleación Zn-Fe. La presencia del hierro actúa como cátodo para la reducción de oxígeno, manteniendo activas las pilas de corrosión y, por tanto, la demanda de cerio para taponar dichas zonas. Esta idea estaría corroborada por el aspecto que presentaba la superficie al mes de inmersión ya



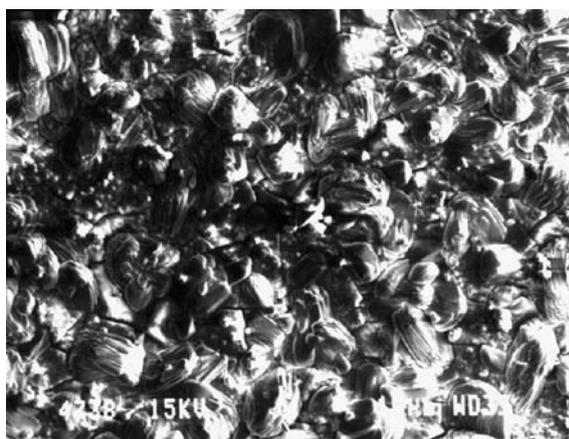
**Figura 9.** Evolución de los diagramas de Bode del ángulo con el tiempo de inmersión del acero galvanorrecocido en una solución de cloruro sódico con a) 1.000 ppm de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y b) 500 ppm de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Figure 9. Evolution of Bode phase plots with time for galvanized in 0,6 M NaCl with a) 1,000 ppm, b) 500 ppm  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

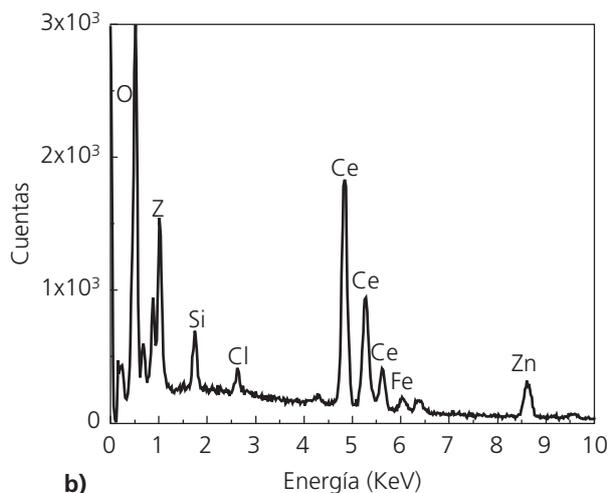


**Figura 10.** Evolución de los diagramas de Bode del ángulo con el tiempo de inmersión en una solución de 0,6 M NaCl con a) 250 ppm de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  y b) 500 ppm de  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Figure 10. Evolution of Bode phase plots with time for galvannealed in 0,6 M NaCl with a) 250 ppm  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , b) 500 ppm  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .



a)



b)

**Figura 11.** a) Imagen SEM. Fenómeno de "sobrepresipitación" de cerio en un galvanorrecocido tras 1 mes de inmersión en una solución con 250 ppm de inhibidor. b) Análisis EDS de los precipitados formados sobre la superficie.

Figure 11. a) SEM image. Cerium "overprecipitation" phenomenon on the galvannealed surface after 1 month immersion in 0,6 M NaCl + 250 ppm  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . b) EDS analysis of the precipitates.

que se observa un fenómeno de sobrepresipitación de partículas ricas en cerio sobre toda la superficie, que revela la elevada actividad del sistema (Fig. 11).

Por tanto, parece lógico pensar, a la vista de los resultados de corriente continua e impedancia, que para que ocurra la inhibición del sistema de manera efectiva, sería necesario una mayor concentración de cerio en el medio.

#### 4. CONCLUSIONES

Los diagramas de impedancia electroquímica del acero galvanorrecocido en cloruro sódico revelan que el sistema está controlado bajo difusión en capa finita. Por otro lado, los valores calculados a partir del valor de la resistencia de transferencia de carga son análogos para el acero galvanorrecocido en NaCl y en las

soluciones que cuentan con  $\text{CeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Este hecho se corrobora a partir de los porcentajes de inhibición, estimados a partir de las curvas de polarización, del orden del 85 %, después de 24 h de inmersión en una solución de cloruro sódico con concentraciones a partir de 500 ppm de inhibidor. Por tanto, parece que para que la inhibición sea efectiva sería necesario la adición, en el electrolito, de concentraciones de cerio superiores a las estudiadas. Sin embargo, la presencia de cerio provoca un cambio en el mecanismo de corrosión del sistema al dejar de estar controlado por difusión en capa finita.

La adición de sales de cerio en el medio, concentraciones de 250 ppm y superiores, provoca la formación de una capa amarillenta que al observarse mediante SEM revela un fenómeno de sobrepresipitación de partículas ricas en cerio sobre la superficie, lo que indica la alta actividad del sistema. Dicho fenómeno estaría relacionado con la mayor concentración de hierro en superficie, que actúa como cátodo efectivo para la reducción de oxígeno.

## REFERENCIAS

- [1] L.S. HERNANDEZ, J.M. MIRANDA Y O. DOMINGUEZ, *Rev. Metal. Madrid* 38 (2) (2002) 108-116.
- [2] F.C. PORTER, *Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys*, Ed. Marcel Dekker, Inc. NY, USA, 1994, pp. 101-248.
- [3] A.R. MARDER, *Prog. Mater. Sci.* 45 (2000) 191-271.
- [4] A. VAZQUEZ, *Corrosión y Protección Metálicas, vol. I.*, S.Feliu y M.C. Andrade (Coordinadores), Ed. Consejo de Investigaciones Científicas, Madrid, España, 1991, pp. 219- 242.
- [5] A. PÉREZ, I. GONZÁLEZ, L. J. ANDRÉS, B. FERNÁNDEZ Y J. M. PUENTE. *Rev. Metal. Madrid* 34 (1998) 319-323.
- [6] L. M FRIEDMAN Y R. B. MCCANLEY, *Welding J.* 48 (1969) 454S-462S.
- [7] F. E. TRAPP, *J. Paint Technol.* 39 (1987) 225-232.
- [8] M. A. ARENAS AND J.J. DE DAMBORENEA, *Surf. Coat. Technol.* 187 (2004) 320-325.
- [9] S. BÖHM, R. GREEF, H.N. MCMURRAY, S.M. POWELL Y D.A. WORSLEY. *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3.286-3.292.
- [10] S. FELIU, J. C. GALVÁN Y M. MORCILLO, *Prog. Org. Coat.* 17 (1989) 143-153.
- [11] S. FELIU Y V. FELIU. *Modelado e Identificación de los Procesos de Corrosión. Análisis de la Respuesta a Señales Eléctricas*, Instituto Eduardo Torroja, C.S.I.C. Madrid, España, 1985.