

Influencia de la distribución de precipitados de Al (Mn, Fe, Cr) en la reproducibilidad de la respuesta electroquímica de la aleación AA5083 en disolución de NaCl^(*)

A. Aballe*, M. Bethencourt*, F.J. Botana*, M. Marcos** y R.M. Osuna*

Resumen El comportamiento frente a la corrosión de la aleación AA5083 en disoluciones de NaCl al 3,5 % está controlado por los precipitados de Al(Mn, Fe, Cr) presentes en la misma. Estos precipitados no se encuentran homogéneamente distribuidos en la superficie de la aleación, debido al tipo de proceso de conformado de la misma. Por otra parte, su presencia condiciona la respuesta electroquímica de la aleación. Por estas razones, para garantizar la reproducibilidad de los ensayos electroquímicos sobre esta aleación, es necesario que el área de la superficie expuesta al medio represente el comportamiento medio del sistema. En el presente trabajo se ha llevado a cabo un estudio sistemático del grado de reproducibilidad de ensayos OCP y LP en función del área de superficie expuesta para la aleación AA5083 en disolución de NaCl al 3,5 %. De acuerdo con los resultados obtenidos, se requiere disponer de un mínimo de 25,5 cm² de exposición para garantizar la reproducibilidad de los resultados.

Palabras clave Corrosión. AA5083. Técnicas electroquímicas. Reproducibilidad.

Influence of the Al (Mn, Fe, Cr) precipitates distribution of the electrochemical response of AA5083 alloy in NaCl solution

Abstract The corrosion behavior of alloy AA5083 in solutions of NaCl at 3.5% is controlled by the cathodic precipitates of Al(Mn, Fe, Cr) present in the alloy. These precipitates are not distributed homogeneously on the surface of the alloy. Further, their presence influence the electrochemical response of the alloy. For these reasons, in order to guarantee the reproducibility of electrochemical tests on this alloy, it is necessary to determine the minimum surface area exposed to the medium, which represents the average behavior of the system. In the present study, a systematic analysis has been conducted of the degree of reproducibility of OCP and LP tests as a function of the area of surface exposed for the alloy AA5083 in solutions of NaCl at 3.5%. The results obtained from three sizes of area studied indicate that the minimum area available for exposure required to provide results of good reproducibility is 25.5 cm².

Keywords Corrosion. AA5083. Electrochemical techniques. Reproducibility.

1. INTRODUCCIÓN

Para conocer el comportamiento de un material frente a la corrosión, en una aplicación industrial, el mejor método es efectuar un seguimiento en el tiempo de su evolución en las condiciones reales de servicio. Sin embargo, este tipo de estudios resulta a veces complicado de llevar a cabo y, en muchos casos, económicamente poco rentables de-

bido a las continuas paradas de producción. Además, este tipo de estudios tiene el inconveniente de su larga duración, lo que disminuye su interés práctico. Surge entonces como alternativa la reproducción del sistema a escala de laboratorio.

No obstante, incluso en los ensayos de laboratorio, el comportamiento frente a la corrosión de un material metálico se ve afectado por un elevado número de variables. Así, por una parte, tienen

(*) Trabajo recibido el día 19 de enero de 2001 y aceptado en su forma final el día 10 de enero de 2002.

(*) Dpto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química inorgánica. Facultad de Ciencias del Mar. Universidad de Cádiz. Avda. República Saharaui s/n, apdo. 40, Puerto Real, 11510-Cádiz. E-mail: javier.botana@uca.es

(**) Dpto. de Ingeniería Mecánica y Diseño Industrial. Escuela Superior de Ingeniería. Universidad de Cádiz. C/ Chile s/n, 11003-Cádiz.

influencia características macroscópicas de la aleación tales como su composición media. Por otra parte, el comportamiento frente a la corrosión puede verse condicionado por una serie de propiedades microestructurales como el tamaño de grano, la distribución de compuestos intermetálicos y el contenido en defectos. Además, en el resultado final del proceso, juegan un papel preponderante tanto las propiedades físico-químicas del medio agresivo al que se expone, como las condiciones de exposición^[1 y 2]. Ante el elevado número de variables implicadas y la dificultad que puede entrañar su control, en general, los ensayos de corrosión suelen presentar problemas de reproducibilidad. Adicionalmente, habría que tener en cuenta que, en el sistema, pueden aparecer procesos corrosivos de distinta naturaleza y, por tanto, no cabe plantearse la realización de ensayos universales para la evaluación de la corrosión^[2].

Por estas razones, uno de los objetivos de la comunidad científica ha sido, durante mucho tiempo, la elaboración de normas para realizar ensayos específicos que permitan estudiar cada tipo de corrosión^[3-8]. La normalización de los ensayos permite, por una parte, garantizar su reproducibilidad y, por otra, favorecer el intercambio de resultados de ensayos similares realizados en distintos laboratorios.

La naturaleza electroquímica de los fenómenos de corrosión ha motivado el desarrollo de diversas técnicas de caracterización basadas en la medida de propiedades eléctricas del sistema^[9-11]. A lo largo de los últimos años, estas técnicas han demostrado una enorme utilidad en el estudio de diversos sistemas metal/medio corrosivo^[12]. Sin embargo, la normativa existente para la realización de ensayos electroquímicos para el estudio de la corrosión es aplicable, sólo, para sistemas muy concretos. Esto es debido a la elevada cantidad de parámetros que gobiernan la respuesta electroquímica de un material en un determinado medio corrosivo. Así, incluso en el supuesto de conseguir un perfecto control de las variables macroscópicas que intervienen, determinadas variables de carácter microscópico pueden resultar incontrolables. En ese sentido, aunque pueda conseguirse una caracterización cualitativa del comportamiento del material, sólo es posible llevar a cabo una evaluación promediada de los procesos de corrosión. Para garantizar la reproducibilidad de los resultados obtenidos es preciso disponer de un tamaño mínimo de las muestras que sea significativo del comportamiento global del material en las condiciones de exposición.

En el presente trabajo se lleva a cabo un estudio de la influencia de la microestructura de la aleación AA5083 en su respuesta electroquímica en disoluciones de NaCl al 3,5%.

2. CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN AA5083 EN DISOLUCIÓN DE NaCl AL 3,5%

En estudios realizados previamente, se pudo comprobar que el comportamiento frente a la corrosión de la aleación AA5083 en disoluciones de NaCl al 3,5% está controlado por uno de los tipos de precipitados presentes en la misma, en concreto, por los precipitados de Al(Mn, Fe, Cr)^[12-16]. Este tipo de precipitados tiene un carácter catódico respecto a la matriz de aluminio, actuando, entonces, como cátodos permanentes y produciéndose sobre ellos la reducción del oxígeno a iones OH⁻. Dichos estudios mostraron que este hecho es el responsable de un aumento local del pH, originando la disolución de la capa de óxido en el entorno del precipitado^[17]. Una vez disuelta esta capa, la alcalinización local causa un ataque intenso sobre la matriz (Fig. 1). La evolución de este proceso, en el tiempo, da origen a la formación de unas cavidades como las que pueden apreciarse en la figura 2a. Además del proceso de corrosión alcalina localizada, la matriz experimenta un proceso de oxidación que da lugar a la formación de una capa de alúmina, cuyo espesor va aumentando con el tiempo de exposición (Fig. 2b).

De acuerdo con lo comentado anteriormente, la presencia y distribución de estos compuestos repercute directamente en el comportamiento general de la aleación AA5083 en la disolución de NaCl. Por tanto, la densidad de este tipo de precipitados condiciona su respuesta electroquímica. Por otro lado, la aleación AA5083 (Al-Mg), empleada en la industria naval, es una aleación de aluminio para forja que se aplica sin llevar a cabo ningún tipo de tratamiento térmico. Por esta razón, los compuestos intermetálicos presentes sobre su superficie no se encuentran uniformemente distribuidos. Esto significa que, en la superficie de una misma muestra del material, pueden encontrarse zonas con distintas forma, tamaño y distribución de los precipitados (Fig. 3).

Siguiendo la línea de lo apuntado anteriormente, esta falta de homogeneidad en la distribución puede provocar una alta dispersión en las medidas electroquímicas, dependiendo de la zona en la que se efectúe. En el presente trabajo se analiza la dispersión en las medidas electroquímicas en función

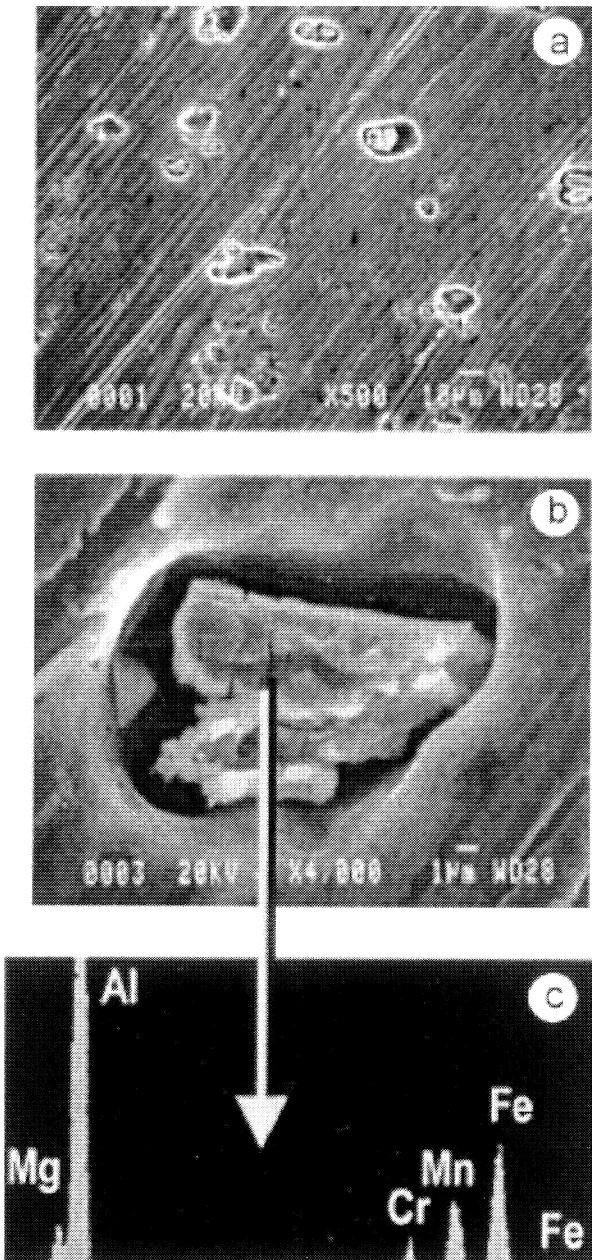


Figura 1. (a) Imagen S.E.M. de muestra tratada por inmersión en disolución aireada de NaCl al 3,5 % durante 6 h. (b) Detalle de zona corroída por alcalinización local. (c) Espectro E.D.S. sobre precipitado Al(Mn, Fe, Cr).

Figure 1. (a) S.E.M. image obtained from a sample after 6 h of immersion in an aerated solution of NaCl at 3.5 %. (b) Details of the area corroded by local alkalization. (c) E.D.S. spectrum acquired on the precipitate Al(Mn, Fe, Cr).

del área de la muestra expuesta. Se ha trabajado con tres áreas de exposición: 1, 13,2 y 25,5 cm². Estos valores han venido condicionados por el diseño de las celdas electroquímicas empleadas en los ensayos y por las recomendaciones recogidas en normas específicas^[18]. El objetivo fundamental fue determinar un área para la que se garantizara una

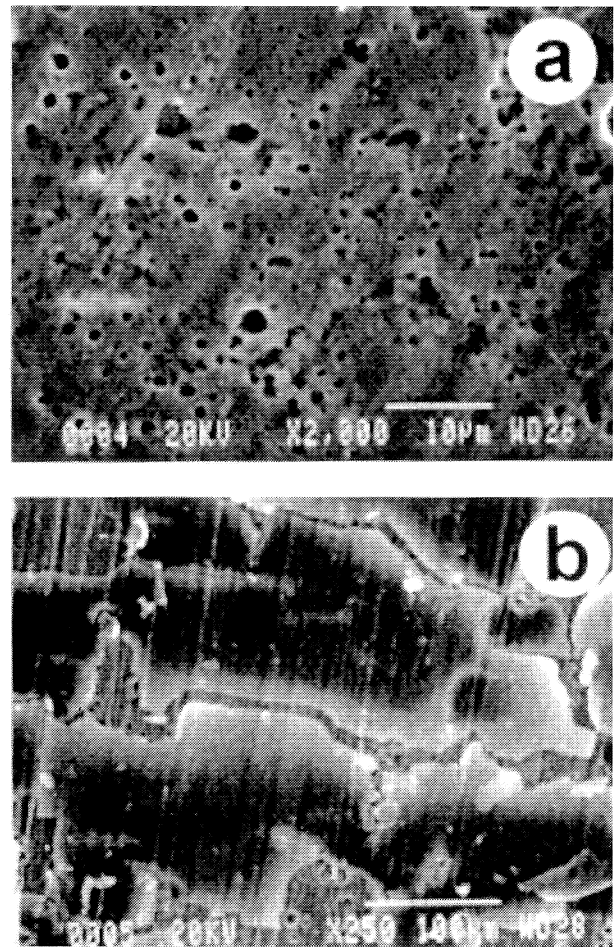


Figura 2. Imágenes S.E.M. de muestra de la aleación AA5083 tras 15 d de inmersión en disolución aireada de NaCl al 3,5 %. (a) Micropicaduras en muestra decapada. (b) Capa de óxido en muestra sin decapar.

Figure 2. S.E.M. images obtained from a sample after 15 d of immersion in an aerated solution of NaCl at 3.5 %. (a) Micropits in descaled sample. (b) Oxide layer in sample without being descaled.

respuesta representativa del comportamiento medio del sistema.

3. EXPERIMENTAL

Se estudiaron muestras de la aleación de aluminio-magnesio AA5083 cuya composición, determinada mediante ICP, se recoge en la tabla I.

En la realización de los distintos ensayos se emplearon muestras de 5 mm de espesor de la aleación AA5083 con diferentes áreas de exposición al medio. Dichas muestras se prepararon mediante un proceso de lijado mecánico por vía húmeda con papeles de SiC de 220 y 500 grits. Antes de su utilización, las muestras se desengrasaron, cuidadosamente, con etanol de pureza 99 % y se enjuagaron con abundante agua destilada.

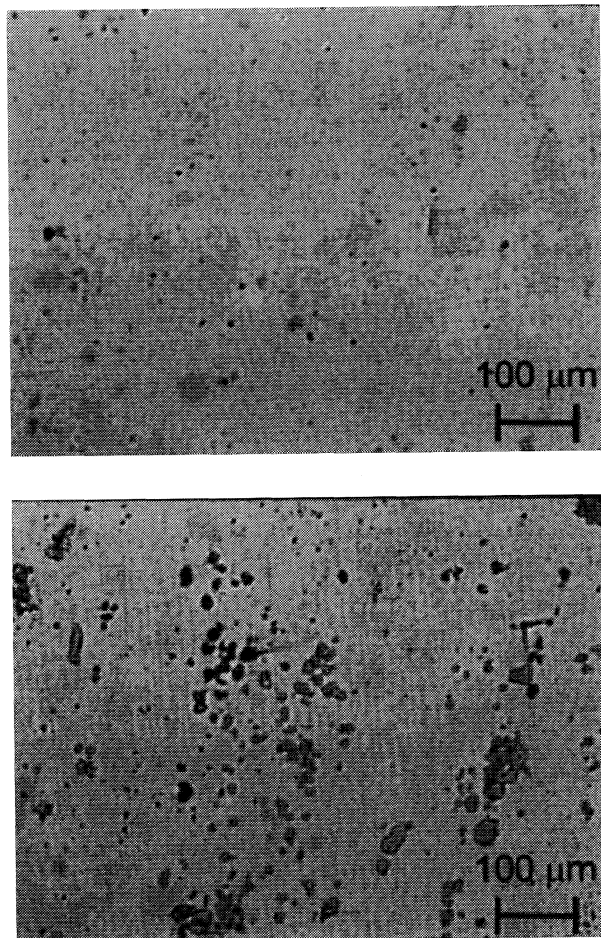


Figura 3. Imágenes de microscopía óptica de una muestra de la aleación AA5083 pulida hasta nivel especular. Zonas con distinta densidad superficial de precipitados.

Figure 3. Optical microscopy images obtained from a sample of alloy AA5083 polished to mirror quality. Zones with different superficial density of precipitates.

Tabla I. Composición de la aleación AA5083 (% en masa)

Table I. Composition of Alloy AA5083 (% mass)

Mg	Mn	Si	Fe	Ti	Cu	Cr	Al
4,9	0,5	0,13	0,3	0,03	0,08	0,13	resto

Como medio agresivo, se utilizó una disolución aireada de NaCl al 3,5% acidificada a pH 5,5. Las medidas electroquímicas para áreas de exposición de 1 cm² se realizaron en una celda plana K235 de Parc EG&G, acoplada a un potencióstato Solartron modelo 1287. Para las áreas de exposición superiores, se diseñó una celda en la que es posible efectuar modificaciones de dicho área (Fig. 4). Como electrodo de referencia se empleó uno de Ag/AgCl, modelo 52-40 de Crison, cuyo poten-

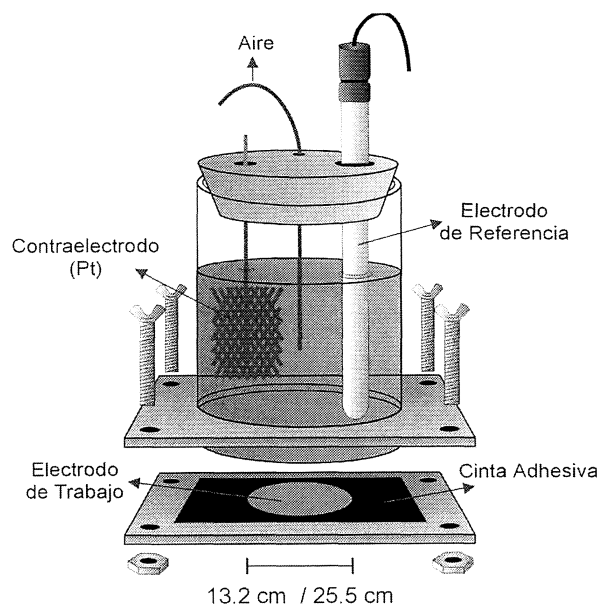


Figura 4. Celda de tres electrodos con superficie expuesta variable.

Figure 4. Three electrodes cell with variable exposed area.

cial, respecto al NHE, es de -0,207 voltios. Los estudios de la evolución en el tiempo del potencial a circuito abierto (OCP), se llevaron a cabo adquiriendo 5 puntos por segundo. Para las medidas de polarización lineal y R_p se efectuaron barridos de potencial a una velocidad de 10 mV/min.

Los estudios mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) se llevaron a cabo en un Microscopio de Barrido JEOL 820-SM equipado con un analizador de Energía Dispersiva AN-10000 LINK.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con objeto de estudiar el grado de reproducibilidad de los ensayos, se efectuaron registros E-t para distintas muestras de la aleación AA5083, con un mismo grado de acabado a 500 grits. En la figura 5 se incluyen varios de esos registros tomados para un área de exposición de 1cm². Como puede apreciarse, se obtiene un grado de reproducibilidad bajo, tanto en el potencial inicial como en su evolución con el tiempo. No obstante, puede observarse que, en realidad, la diferencia de comportamiento tiene lugar en el primer período de inmersión, convergiendo todas las curvas en el tiempo. De acuerdo con las conclusiones anteriormente expuestas, esta diferencia de comportamiento debe estar relacionada con la densidad de precipitados intermetálicos de carácter catódico existentes en

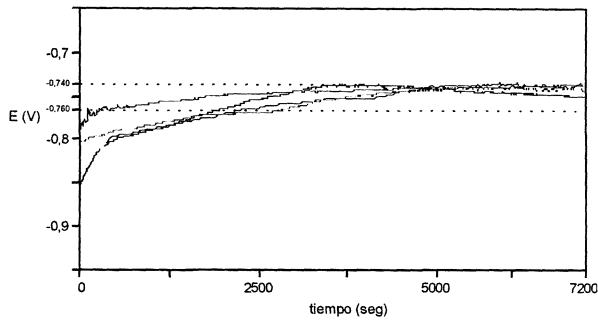


Figura 5. Curvas E_{corr} - t de muestras de la aleación AA5083 en disolución de NaCl al 3,5 %, durante las dos primeras horas. Superficie expuesta: 1 cm².

Figure 5. E_{corr} - t plots obtained from a sample from alloy AA5083 after 2 hours in solution of NaCl at 3.5 %. Exposed area: 1 cm².

superficie. En efecto, como se ha comentado anteriormente, la aleación AA5083 está fabricada por laminación, sin que exista un tratamiento térmico de homogenización, lo que provoca una dispersión heterogénea de las fases. De esta forma, al exponer solamente 1 cm², pueden existir diferencias notables en número de intermetálicos expuestos en cada experimento. Este hecho puede provocar las diferencias de comportamiento observadas. En consecuencia, al trabajar con superficies de exposición de 1cm², no se obtendrá una respuesta representativa del comportamiento del sistema. Si se desea evaluar el comportamiento promedio de la aleación empleando esta área de exposición será necesario llevar a cabo un estudio estadístico a partir de un número suficiente ensayos. Otra posibilidad consiste en aumentar progresivamente el área de exposición al medio. De este estudio puede determinarse el valor del área expuesta, a partir del cual un solo resultado es representativo del comportamiento de la muestra.

Para llevar a cabo el estudio estadístico empleando áreas de 1cm², se registraron un total de 15 curvas de polarización lineal, algunas de las cuales se representan en la figura 6. Dado que se trata de buscar las condiciones de experimentación que garanticen una reproducibilidad de comportamiento medio del sistema durante todo el tiempo de exposición, las curvas de polarización se registraron a los cinco minutos de inmersión. En la tabla II se han incluido los valores de los distintos parámetros electroquímicos obtenidos a partir de estas curvas: potencial de corrosión inicial (E_{corr}^0), potencial de nucleación de picadura (E_{np}) y resistencia de polarización (R_p). En esta tabla puede observarse, en primer lugar, una alta dispersión en los valores del

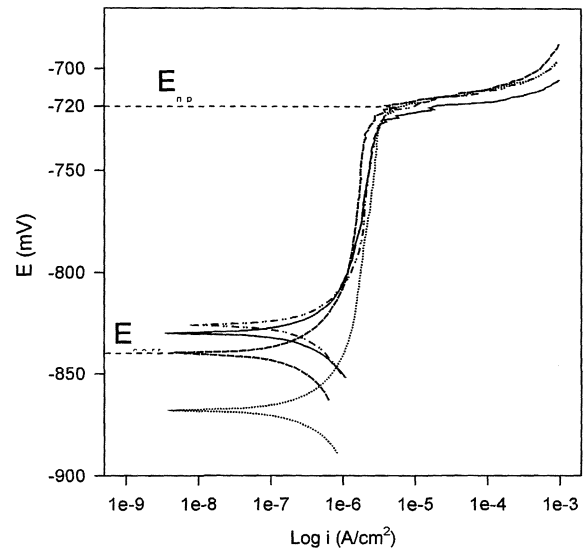


Figura 6. Curvas de polarización de muestras de la aleación AA5083 en disolución de NaCl al 3,5 %, durante las dos primeras horas. Superficie expuesta: 1 cm².

Figure 6. Polarisation plots obtained from a sample from alloy AA5083 after 2 hours in solution of NaCl at 3.5 %. Exposed area: 1 cm².

potencial de corrosión. Estos datos están en buen acuerdo con los obtenidos al registrar las curvas E_{corr} - t . Esta misma dispersión se observa en los valores calculados de R_p .

Tabla II. Parámetros electroquímicos característicos de la aleación AA5083 obtenidos a partir de los ensayos de polarización anódica. Superficie muestra: 1 cm²

Table II. Electrochemical parameters of AA5083 alloy obtained from anodic polarisation tests. Sample area: 1 cm²

E_{corr}^0 (mv)	E_{np} (mV)	R_p (Komhs)
-858	-722	52,44
-806	-722	37,97
-840	-717	32,32
-868	-719	24,89
-760	-724	20,88
-797	-723	41,14
-826	-720	22,46
-859	-722	21,86
-830	-722	47,73
-879	-719	60,20
-882	-720	56,66
-878	-723	49,94
-880	-717	45,21
-881	-722	30,10
-888	-721	29,23
	<i>Media</i>	
-850	-721	38,2

Las desviaciones estándar de E_{corr}^o y R_p resultaron ser,

$$\sigma(E_{corr}^o) = 33,747 \quad \sigma(R_p) = 13,3271,$$

siendo los correspondientes errores estándar:

$$\varepsilon(E_{corr}^o) = 8,713 \quad \varepsilon(R_p) = 3,4410$$

Por otra parte, los datos incluidos en la tabla II ponen de manifiesto que existe un buen grado de reproducibilidad en el potencial de nucleación de picaduras, siendo los valores de la desviación y error estándar para E_{np} , respectivamente:

$$\sigma(E_{np}) = 2,133 \quad \varepsilon(E_{np}) = 0,551$$

El buen nivel de reproducibilidad obtenido para el potencial de nucleación de picaduras podría asociarse al hecho de que este parámetro electroquímico no está relacionado con la distribución de precipitados^[19].

La dispersión de los datos obtenidos al trabajar con muestras de 1 cm² se reduce al aumentar el área de la muestra expuesta. Se realizaron ensayos E_{corr} -t y de polarización lineal empleando una celda de tres electrodos, en la que es posible modificar el área de la superficie ensayada (Fig. 4). Puede observarse cómo la reproducibilidad aumenta considerablemente con el área de exposición, reflejándose en los valores de los parámetros electroquímicos correspondientes (Tablas III y IV).

En la figura 7 se comparan los valores de cada uno de los parámetros electroquímicos estudiados. Como puede observarse, la concentración de los valores de E_{corr} y R_p , aumenta con el área de superficie expuesta (Figs. 7a y 7b), lo que se refleja en los valores de la desviación estándar y el error para estos parámetros:

$$\begin{aligned} \sigma_{13,2}(E_{corr}^o) &= 8,74 & \sigma_{25,5}(E_{corr}^o) &= 5,47 \\ \varepsilon_{13,2}(E_{corr}^o) &= 2,26 & \varepsilon_{25,5}(E_{corr}^o) &= 1,41 \\ \sigma_{13,2}(R_p) &= 8,66 & \sigma_{25,5}(R_p) &= 2,25 \\ \varepsilon_{13,2}(R_p) &= 2,24 & \varepsilon_{25,5}(R_p) &= 0,58 \end{aligned}$$

Por otro lado (Fig. 7c), no se observan diferencias notables en los valores de E_{pit} para las tres áreas consideradas, lo que está de acuerdo con la hipótesis planteada por Giménez *et al.*^[19] acerca de que el proceso de corrosión por picaduras cristalográficas no puede relacionarse con la presencia de los compuestos intermetálicos.

Tabla III. Parámetros electroquímicos característicos de la aleación AA5083 obtenidos a partir de los ensayos de polarización anódica. Superficie: 13,2 cm²

Table III. Electrochemical parameters of AA5083 alloy obtained from anodic polarisation tests. Sample area: 13.2 cm²

E_{corr}^o (mv)	E_{np} (mV)	R_p (Komhs)
-868	-722	32,81
-846	-719	41,41
-858	-720	46,29
-871	-723	31,86
-860	-717	48,33
-867	-722	37,22
-870	-717	40,60
-868	-719	49,94
-855	-724	45,21
-869	-720	30,10
-871	-722	29,23
-863	-722	52,44
-871	-723	38,20
-883	-722	31,56
-859	-721	23,45
<i>Media</i>		
-865	-721	38,6

Tabla IV. Parámetros electroquímicos característicos de la aleación AA5083 obtenidos a partir de los ensayos de polarización anódica. Superficie: 25,5 cm²

Table IV. Electrochemical parameters of AA5083 alloy obtained from anodic polarisation tests. Sample area: 25.5 cm²

E_{corr}^o (mv)	E_{np} (mV)	R_p (Komhs)
-862	-720	36,10
-850	-721	40,89
-869	-720	36,21
-863	-720	35,88
-870	-722	39,13
-863	-722	37,67
-869	-721	39,06
-860	-722	40,40
-871	-721	39,52
-860	-721	34,10
-865	-717	39,23
-868	-722	38,41
-868	-719	38,20
-865	-720	35,86
-869	-722	33,33
<i>Media</i>		
-865	-721	38,00

Los resultados obtenidos para la desviación y el error, sólo dan una referencia del nivel de dispersión pero no facilitan información acerca del grado de simetría de la distribución alrededor del valor

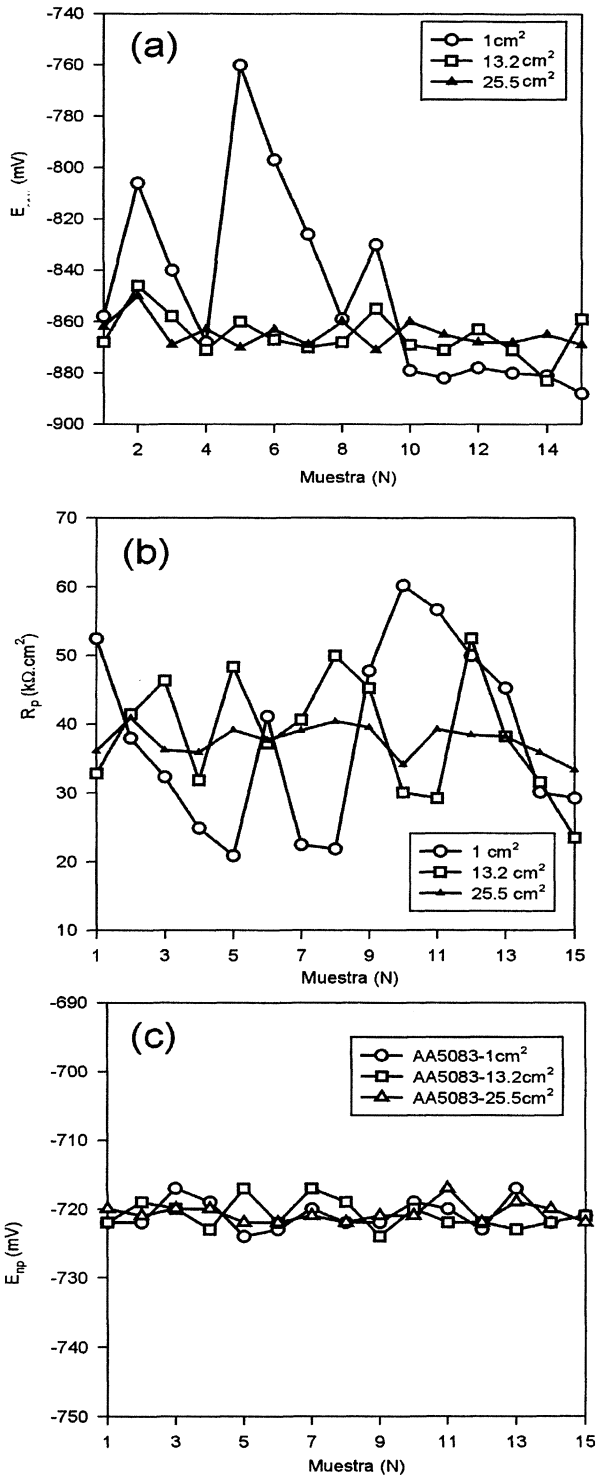


Figura 7. Parámetros electroquímicos obtenidos al exponer muestras con distinta superficie. (a) Potencial de corrosión (b) Resistencia de polarización. (c) Potencial de nucleación de picadura. Muestra: aleación AA5083. Medio: disolución de NaCl al 3,5 %.

Figure 7. Electrochemical parameters obtained after exposing samples with different areas. (a) Corrosion potential. (b) Polarisation resistance. (c) Pitting nucleation potential. Samples from alloy AA5083. Medium: NaCl at 3.5 %.

medio. Con objeto de analizar la distribución de los resultados obtenidos para E_{corr} y R_p , se llevó a cabo un estudio en frecuencias. Para cada una de las superficies expuestas se tomó un ancho de intervalo distinto, en función de los valores máximos y mínimos registrados (Tablas II a IV).

En la figura 8 se muestra la distribución en frecuencias de E_{corr} para los tres casos estudiados. En dicha figura aparecen superpuestas las líneas que, en cada caso, representan la función de densidad de probabilidad asociada a cada una de las distribuciones. Un primer hecho destacable es la falta de simetría existente para el caso de una superficie de exposición de 1 cm², apreciándose un cierto sesgo a la izquierda y no observándose una moda bien definida. La elevada dispersión de valores observada, es la responsable del carácter asimétrico de la distribución y del amplio rango de potenciales en el que se encuentra.

Por otra parte, como se aprecia en la figura 8, al aumentar el área de exposición de las probetas se consigue un aumento en el grado de simetría de la distribución y un estrechamiento en el rango de potenciales obtenidos. Como puede observarse, tanto para 13,2 cm² como para 25,5 cm² de área expuesta, la moda queda bien definida y coincide con el valor medio, lo que permite considerar una distribución tipo Gauss, con parámetros $\langle E_{corr} \rangle$ y $\sigma_{E_{corr}}$.

Las consideraciones efectuadas anteriormente para E_{corr} son aplicables, en igual medida, para R_p (Fig.

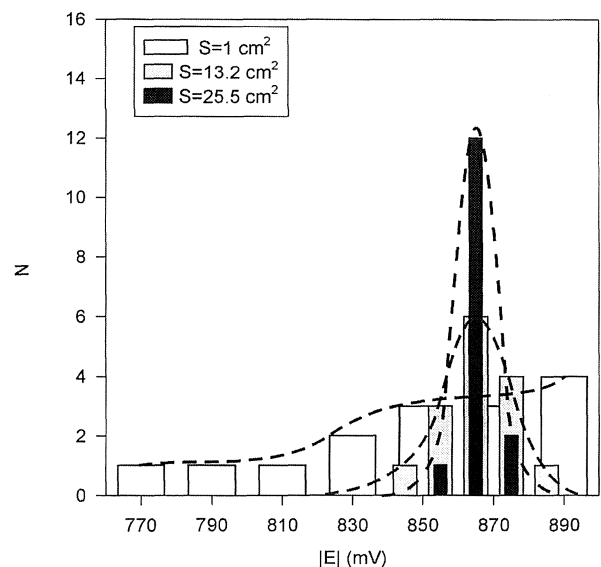


Figura 8. Distribución de frecuencias y función de densidad de probabilidad del potencial de corrosión para las tres áreas estudiadas.

Figure 8. Frequency distribution and probability density function of the corrosion potential for the three areas studied.

9). No obstante, como puede observarse en este caso, existe todavía una cierta falta de centralización en las medidas para áreas de exposición de 13,2 cm². Por esta razón, aunque de la distribución de potenciales se deduce que se podría tomar un área de este valor para efectuar los ensayos, la distribución obtenida para R_p indica que, si se desea evaluar la actividad promedio del sistema, sería recomendable emplear un área de exposición de 25,5 cm².

5. CONCLUSIONES

En resumen, los resultados obtenidos indican que la dispersión de datos observada se reduce considerablemente al aumentar el área de exposición. La baja reproducibilidad de los resultados obtenidos al exponer 1 cm² de muestra, está condicionada por la distribución heterogénea de los precipitados catódicos. Dicha distribución afecta a los valores del potencial de corrosión y de resistencia de polarización. Por el contrario, el potencial de nucleación de picaduras no se ve afectado, debido a que este parámetro no se encuentra relacionado con la presencia de los compuestos intermetálicos.

Para determinar un área de exposición que pueda representar el comportamiento promedio del sistema, se llevó a cabo un estudio estadístico, empleando áreas de 1 cm², 13,2 cm² y 25,5 cm². De acuerdo con los resultados obtenidos, se requiere

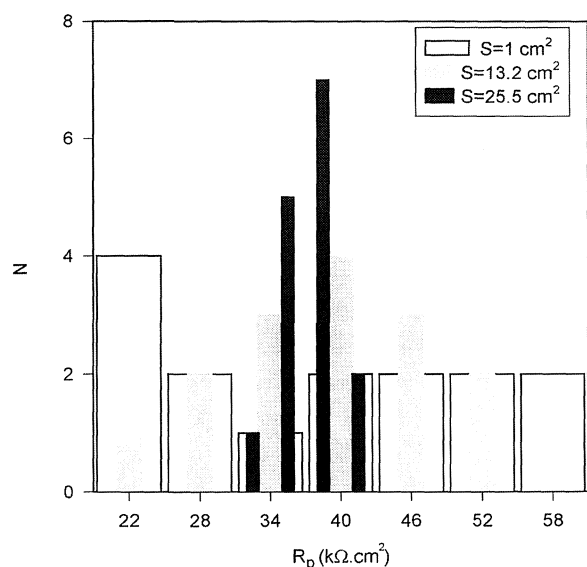


Figura 9. Distribución de frecuencias de la resistencia de polarización y del potencial de nucleación de picadura para las tres áreas estudiadas.

Figure 9. Frequency distribution of the polarisation resistance and pitting nucleation potential for the three areas studied.

disponer de 25,5 cm² de exposición para garantizar la reproducibilidad de los resultados.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT), proyectos MAT99-0625-C02-01 y 1FD97-0333-C03-02, y por la Junta de Andalucía.

REFERENCIAS

- [1] M.G. FONTANA, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, USA, 1986.
- [2] D.O. SPROWIS, *Corrosion*, ASM Metals Handbook 9th Ed., Vol. 13, 1987, p. 193.
- [3] ASTM Standard G3, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.
- [4] ASTM Standard G5, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.
- [5] *European Federation of Corrosion*, Pub. N^o 2, The Institute of Metals, London, UK, 1989.
- [6] P. MCINTYRE y A.D. MERCER eds., *Corrosion Standards*, The Institute of Metals, London, UK, 1991.
- [7] NACE Standard RP0197-97, National Association of Corrosion Engineers, Houston, USA.
- [8] NACE Standard TM0169-95, National Association of Corrosion Engineers, Houston, USA.
- [9] D.A. JONES, *Principles and Prevention of Corrosion*, Maxwell-Macmillan Int. Pub., New York, USA, 1992.
- [10] J.A. GONZÁLEZ, *Control de la Corrosión. Estudio y Medidas por Técnicas Electroquímicas*, CSIC, Madrid, Spain, 1989.
- [11] F. MANSFELD, *Corrosion* 44 (1988) 858
- [12] M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, J.J. CALVINO, G. CIFREDO, M. MARCOS, J. PÉREZ y M.A. RODRÍGUEZ, *Proc. V Reunión Nacional de Materiales*, Paper B02029, Cádiz, Spain, 1996, p. 222.
- [13] M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, J.J. CALVINO, M. MARCOS, J. PÉREZ y M.A. RODRÍGUEZ-CHACÓN, *Electron Microscopy, Proc 14th ICEM 2*, 1998, p. 103.
- [14] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, M. MARCOS, J. PÉREZ y M.A. RODRÍGUEZ, *Rev. Metal. Madrid*. 34 (1998) 47.
- [15] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, J. CANO y M. MARCOS, *Corros. Rev.* 18, 1 (2000) 1.
- [16] M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, J.J. CALVINO, M. MARCOS, J. PÉREZ y M.A. RODRÍGUEZ, *Mater. Sci. Forum.* 289-292 (1998) 567.
- [17] A. ABALLE, M. BETHENCOURT, F.J. BOTANA, J. CANO y M. MARCOS, *Corros. Sci.* 43 (2001) 1.657-1.674.
- [18] ASTM Standard G69, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA.
- [19] Ph. GIMENEZ, J.J. RAMEAU y M.C. REBIOL, *Corrosion* 37, 12 (1981) 673.