

Influencia de distintos medios agresivos en la acción protectora de las pinturas ricas en zinc(*)

C.M. Abreu(*), M. Izquierdo(**), X.R. Nóvoa(**), C. Pérez(*) y A. Sánchez(*)

Resumen En este trabajo se pretende determinar la influencia de distintos agentes corrosivos atmosféricos en la protección anticorrosiva que ejercen las pinturas ricas en zinc de base silicato inorgánico. Sobre las muestras pintadas, y una vez han curado, se depositan periódicamente disoluciones de sulfato y de cloruro, tanto de forma independiente como conjunta. Con objeto de determinar la validez de los ensayos de inmersión, habitualmente utilizados en este tipo de estudios, las pinturas se exponen en cámara de humedad a 20 °C y 60 % de humedad relativa, lo que sería equiparable a ambientes naturales relativamente secos y que, sin embargo, permiten la corrosión del zinc. La evolución de las pinturas se estudia mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. Los espectros obtenidos se interpretan en función de modelos de circuitos equivalentes. Esta metodología permite establecer que el mecanismo de protección está influido, tanto por la presencia de agentes contaminantes, como por las condiciones de exposición. Los resultados ponen de manifiesto la rápida evolución a un mecanismo de protección tipo barrera.

Palabras clave: **Pinturas ricas en zinc. Contaminantes. Espectroscopía de impedancia electroquímica. Corrosión del zinc. Corrosión atmosférica.**

Influence of different aggressive media on the protective behaviour of zinc rich paints

Abstract The aim of the present work is to determine the influence that different atmospheric agents have in steel protection by zinc rich paints based on inorganic silicate binder. The presence of pollutants in the atmosphere has been simulated by periodical deposition of sulphate and/or chloride solutions on the surface of the samples. With the aim of determining the validity of immersion tests, usually used in these types studies, the samples were kept in a controlled atmosphere at 20 °C and 60 % RH. These exposition conditions could represent a relative dry atmosphere allowing the zinc corrosion. Electrochemical impedance spectroscopy was employed to follow the time evolution of the studied paints. The corresponding impedance spectra were modelled using an electrical equivalent circuit approach. This methodology allows establishing that pollutants as well as weathering conditions define the protecting mechanism of these zinc rich paints. The results show a fast evolution towards a barrier-type protecting mechanism.

Keywords: **Zinc rich paints. Pollutants. Electrochemical impedance spectroscopy. Zinc corrosion. Atmospheric corrosion.**

1. INTRODUCCIÓN

Las pinturas ricas en zinc (PRZ) son ampliamente utilizadas como imprimaciones anticorrosivas sobre

- (*) Trabajo recibido el día 1 de diciembre de 1998 y aceptado en su forma final el 25 de mayo de 1999.
- (*) Dpto. de Ingeniería de los Materiales, Mecánica Aplicada y Construcción.
- (**) Dpto. de Ingeniería Química E.T.S.I. Industriales y Minas. Universidad de Vigo. Lagoas-Marcosende, 9. 36280 - Vigo (España).

acero. A diferencia de otros recubrimientos orgánicos, cuya protección está basada en aislar el metal del medio agresivo, este tipo de pinturas protegen al acero base mediante un mecanismo de acción galvánica una vez que el electrólito alcanza el metal. Para que esta acción galvánica llegue a establecerse es necesario que exista contacto eléctrico entre las partículas de zinc y entre éstas y el acero base.

Habitualmente, el estudio del mecanismo de acción de las PRZ se ha realizado utilizando técnicas

como inspección visual, curvas de polarización y sobre todo impedancia electroquímica (1). El comportamiento electroquímico de estos recubrimientos ha sido explicado considerando circuitos equivalentes de tipo RC con o sin control por difusión (2 y 3), o bien circuitos basados en el modelo de línea de transmisión (4 y 5), con un mecanismo inicial que implica la activación del zinc por disolución del óxido de zinc nativo (6) previa al establecimiento de la protección galvánica, seguida de una protección de tipo barrera como consecuencia de la acumulación de productos de corrosión no solubles en los poros de la pintura (7).

En cualquier caso, estas medidas de impedancia se han realizado casi siempre sometiendo el sistema a condiciones de inmersión en una determinada disolución, generalmente NaCl al 3 %. Debido a que este diseño experimental de inmersión continua no se corresponde con las condiciones reales de servicio en exposición atmosférica, en este trabajo pretendemos analizar la validez de los modelos descritos para condiciones de no inmersión, y comprobar la existencia o no de un valor límite para la humedad relativa que condicione la actividad galvánica del polvo de zinc. Por otro lado, se estudia la influencia de distintos contaminantes, tanto en la activación del óxido de zinc nativo, necesaria para que pueda establecerse la protección galvánica, como en la evolución posterior del comportamiento del recubrimiento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se estudia una pintura rica en zinc comercial, de tipo silicato inorgánico, con un espesor de película seca de 60 μm . Sobre las muestras pintadas, y después del curado, se adicionan contaminantes en disolución, con una periodicidad y concentración adecuadas para conseguir depósitos similares a las que se dan en la atmósfera, consiguiendo tres tipos de muestras a estudiar:

- Serie 1: Adición de 64 m.m.d. de cloruros (NaCl).
- Serie 2: Adición de 35,5 m.m.d. de sulfatos (Na_2SO_4).
- Serie 3: Adición de 32 m.m.d. de cloruros y 17,8 m.m.d. de sulfatos.

Las tres series se mantienen en cámara climática a 20 °C y 60 % de HR. Las medidas de impedancia electroquímica se realizan en el potencial de reposo utilizando un electrodo de referencia de calomelanos saturado, con un barrido de frecuencia entre 100 kHz y 1 mHz y una amplitud de la señal de 5 mV. Con objeto de no modificar la presencia de iones en la pintura durante el proceso de medida, se

utiliza como electrólito las disoluciones de contaminantes a concentraciones muy bajas, 10^{-2} M.

La evaluación de las características del recubrimiento, se realiza considerando modelos de circuito equivalente, cuyos parámetros se obtienen mediante un método simplex (6 y 8) de ajuste de los datos de impedancia experimentales obtenidos durante el tiempo de exposición.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Comportamiento dieléctrico

En la figura 1(a) se representa el diagrama de impedancia correspondiente a la pintura antes de la exposición. Esta medida se realiza sin electrólito, utilizando una cola de plata como electrodo auxiliar (6). La impedancia así determinada corresponde por tanto a las características dieléctricas del recubrimiento. El espectro muestra dos constantes de tiempo que pueden ser simuladas mediante el circuito equivalente que se indica en la figura 1(b). La impedancia total para este sistema viene dada por la ecuación:

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_p}{(j\omega R_p C_p)^{\alpha_p} + \frac{R_p}{R_p + Z_m}} \quad [1]$$

donde

$$Z_m = \frac{R_m}{1 + (j\omega R_m C_m)^{\alpha_m}} \quad [2]$$

siendo R_e la resistencia de contacto entre la cola conductora y la conexión eléctrica, R_p y C_p corresponden al comportamiento del polímero y Z_m está relacionada con la impedancia de contacto entre las partículas de polvo de zinc; α_p y α_m son los factores de dispersión para cada una de las constantes de tiempo. El fundamento físico para esta asignación de constantes de tiempo se basa en considerar una distribución uniforme de las partículas de zinc en el seno del polímero, de forma que su estructura interna estará constituida por la repetición de elementos cilíndricos como el que se indica en la figura 2. Si tenemos en cuenta que el diámetro medio de las partículas de zinc es de 4 μm , y que su concentración en volumen es del 40 %, aplicando la ecuación [3]:

$$\frac{V_{\text{esfera}}}{V_{\text{cilindro}}} = \frac{4/3\pi r^3}{\pi(r+x)^2(r+x)} = 0,4 \quad [3]$$

obtenemos un espesor de polímero que recubre estas partículas de $x = 0,74 \mu\text{m}$. Este modelo físico de la estructura interna del polímero supone la distribución más desfavorable respecto al establecimiento del

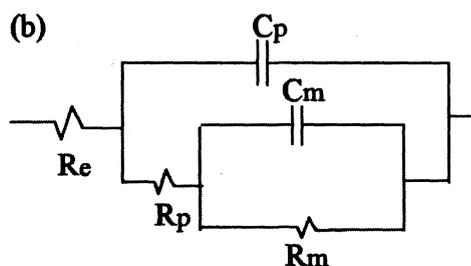
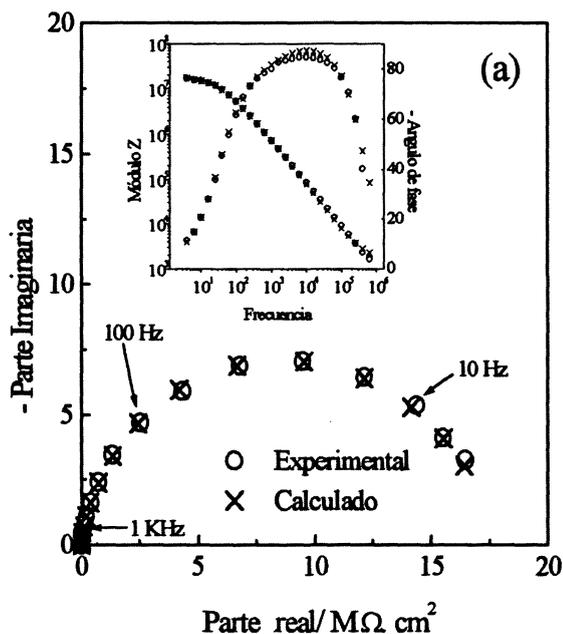


FIG. 1(a).— Espectro de impedancia correspondiente al comportamiento dieléctrico de la pintura antes de la exposición. Los valores de los parámetros del circuito equivalente representado en (b) que corresponden al mejor ajuste son: $R_e = 1,4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$, $R_p = 0,17 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$, $C_p = 290 \text{ pF/cm}^2$, $\alpha_p = 1,0$, $R_m = 1,32 \text{ MWcm}^2$, $C_m = 0,26 \text{ nF/cm}^2$, $\alpha_m = 0,63$.

FIG. 1(a).— Impedance spectrum corresponding to the dielectric behaviour of the paint before exposition. (b) Equivalent circuit used to model the system. The circuit parameters that best fit the experimental data are: $R_p = 0,17 \text{ M}\Omega\text{cm}^2$, $C_p = 290 \text{ pF/cm}^2$, $\alpha_p = 1,0$, $R_m = 1,32 \text{ MWcm}^2$, $C_m = 0,26 \text{ nF/cm}^2$, $\alpha_m = 0,63$.

contacto eléctrico entre partículas de zinc. Por otro lado, teniendo en cuenta que este espesor es extremadamente pequeño, la existencia de óxido de zinc nativo y su transformación durante la exposición en productos de naturaleza química distinta, será el factor determinante en la protección galvánica del acero.

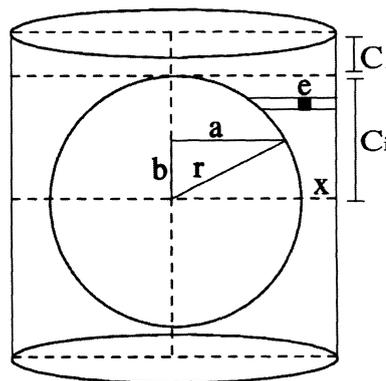


FIG. 2.— Esquema del elemento diferencial que puede emplearse para reproducir la estructura de la película de pintura.

FIG. 2.— Differential element (schematic) employed to reproduce the structure of the film.

La capacidad para cada uno de estos elementos, viene dada por la ecuación:

$$\frac{1}{C_{\text{elemento}}} = 2 \left[\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_i} \right] \Rightarrow C_{\text{elemento}} = \frac{C_1 C_i}{2C_1 + 2C_i} \quad [4]$$

donde

$$C_1 = \epsilon \epsilon_0 \frac{S_1}{x} \quad [5]$$

es la capacidad del condensador plano correspondiente a la capa de polímero por encima y por debajo de la partícula de zinc, ϵ es la constante dieléctrica del polímero, ϵ_0 la constante dieléctrica absoluta del vacío ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$), S_1 la superficie $\pi(r+x)^2$ y x el espesor de la capa dieléctrica. La capacidad C_i correspondiente al resto del polímero que rodea la partícula de zinc dentro del elemento se puede evaluar como:

$$C_i = \epsilon \epsilon_0 \int \frac{dS_e}{e} = \epsilon \epsilon_0 2\pi \int_0^r \frac{a+x}{r - \sqrt{r^2 - a^2}} da \quad [6]$$

dS_e es un elemento diferencial de superficie a una distancia e del límite del segmento C_i .

Sustituyendo valores en la ecuación [5], y calculando gráficamente la integral de la ecuación [6], se obtiene:

$$C_1 = \epsilon \epsilon_0 \pi \frac{(x+r)^2}{x} = 8,42 \cdot 10^{-16} \epsilon \quad [7]$$

$$C_i = 3,35 \cdot 10^{-13} \text{ } \epsilon \quad [8]$$

Sustituyendo [7] y [8] en la ecuación [4] se obtiene una capacidad total para cada uno de estos elementos cilíndricos de:

$$C_{\text{elemento}} = 4,20 \cdot 10^{-16} \text{ } \epsilon \text{ (F/elemento)} \quad [9]$$

Para 1 cm² de electrodo y un espesor de película de 58 μm, el número de estos elementos en serie es de 6, y en paralelo, suponiendo un empaquetamiento simple, es de 1,11 · 10⁶, por lo tanto,

$$C_p = \frac{1,11 \cdot 10^6 C_{\text{elemento}}}{6} \quad [10]$$

Sustituyendo en [10] el valor de $C_p = 290 \text{ pF/cm}^2$ obtenido en el ajuste de los datos experimentales para la constante de tiempo de la zona de altas frecuencias, tenemos una $C_{\text{elemento}} = 1,57 \cdot 10^{-15} \text{ F/cm}^2$ para cada uno de los elementos cilíndricos, lo que nos permite obtener, considerando la ecuación [9], un valor para la constante dieléctrica del polímero de 3,7, totalmente razonable para este tipo de resinas, lo que justifica la asignación de esta constante a alta frecuencia con la contribución del polímero.

A frecuencias más bajas, el valor de $C_m = 0,26 \text{ nF/cm}^2$, obtenido en el ajuste de los datos experimentales, puede relacionarse con la presencia de óxido de zinc nativo existente en el polvo de zinc, responsable de la impedancia de contacto. La capacidad asociada al polvo de zinc presente en 1 cm² estará dada por [11]:

$$C_m = \epsilon \epsilon_0 \frac{S \cdot 1,11 \cdot 10^6}{6 \cdot d_{\text{óxido}}} \quad [11]$$

Sustituyendo el valor de C_m y considerando un valor de constante dieléctrica de 8,5 para el óxido de zinc (9), podemos obtener un espesor de 0,84 μm de óxido que recubre las partículas esféricas del polvo de zinc. Este resultado permite asignar la constante de tiempo de bajas frecuencias a la contribución de la capa de óxidos nativos sobre el zinc.

3.2. Comportamiento durante la exposición

La humedad relativa ambiental necesaria para que tenga lugar la condensación del vapor de agua en superficies porosas con presencia de capilares, como es el caso de una pintura rica en zinc, está dada por la ecuación de Kelvin:

$$\text{Ln} \frac{P_v}{P_{\text{sat}}} = - \frac{2\gamma M}{\rho R T r} \quad [12]$$

donde P_v es la presión de vapor de la disolución, P_{sat} es la presión de saturación, γ es la tensión superficial, M la masa molecular de la disolución, ρ su densidad y r el radio de los poros, de forma que la humedad relativa necesaria para que exista condensación disminuye cuanto menor sea el tamaño de dichos poros. De hecho, Hayne y Upham (10) proponen una ecuación para la corrosión atmosférica del zinc en la que establecen un límite de HR del 48,8 % por encima del cual tiene lugar la corrosión del zinc. De esta forma, las condiciones de exposición seleccionada están suficientemente lejos de ambientes muy húmedos, representados por ensayos de inmersión, pero aseguran la existencia de corrosión del polvo de zinc presente en la pintura. Dado que los períodos de medida de impedancia electroquímica son muy cortos respecto al tiempo total de ensayo de las series estudiadas, se puede asumir que las modificaciones observadas están condicionadas casi exclusivamente por el contaminante adicionado y el tiempo de exposición.

En la figura 3 se muestra la evolución de los diagramas de impedancia con el tiempo de exposición para las tres series consideradas. En todos los casos se observa un aumento progresivo de la impedancia total del sistema.

Por otro lado, los valores de potencial electroquímico (Fig. 4) indican claramente que hay una rápida pérdida de protección galvánica, situándose en valores superiores a -850 mV después de las primeras horas de exposición. Mientras que en las series 2 (sulfatos) y 3 (sulfatos + cloruros) no existe relación entre el potencial electroquímico y la adición de contaminantes, en la serie 1 (cloruros) se observa una dependencia clara entre la adición de iones cloruro y el potencial del sistema, desplazándose éste a valores más activos para el zinc justo después de cada adición. Este hecho indica que en la serie 1, la adición de cloruros provoca la activación del polvo de zinc presente en la pintura, estableciéndose, durante un cierto período de tiempo, el mecanismo habitual de protección catódica para este tipo de recubrimientos.

El espectro de impedancia que aparece en la figura 5 evidencia la presencia de tres constantes de tiempo en el sistema, que pueden ser modelizadas con el circuito equivalente que se indica en dicha figura, al que le corresponde la impedancia dada por la ecuación [13]

$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_p}{(j\omega R_p C_p)^\alpha + \frac{R_p}{R_p + Z_{pc}}} \quad [13]$$

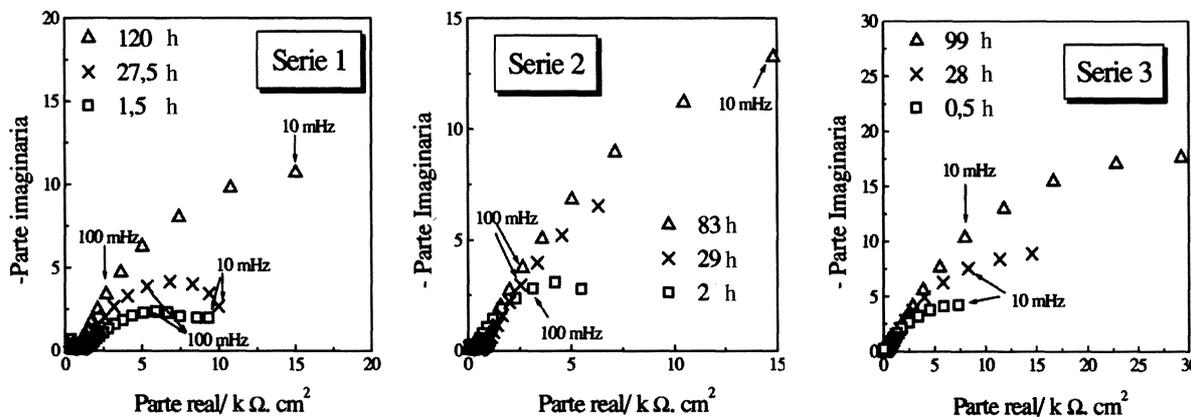


FIG. 3.— Evolución de la impedancia a lo largo del tiempo de exposición para cada una de las series estudiadas.

FIG. 3.— Impedance variation on testing time for the different studied specimens.

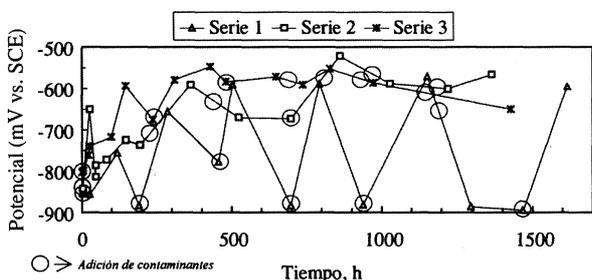


FIG. 4.— Variación del potencial electroquímico con el tiempo de exposición para cada una de las series consideradas. Los círculos representan los tiempos en que se realiza la adición de contaminantes para cada serie.

FIG. 4.— Electrochemical potential variation on testing time for the different studied specimens. The circles denote time for addition of contaminants.

$$\text{donde } Z_{pc} = \frac{R_{pc}}{(j\omega R_{pc} C_{pc})^{apc} + \frac{R_{pc}}{R_{pc} + Z_1}} \quad [14]$$

$$\text{y } Z_1 = \frac{R_t}{1 + (j\omega R_t C_{dl})^{\alpha_1}} \quad [15]$$

El sistema no se comporta de acuerdo al modelo de línea de transmisión considerado en trabajos anteriores (4 y 6), debido a que no se establece contacto eléctrico entre las partículas de zinc y entre éstas y el acero base, la razón de esto puede encontrarse en la baja humedad relativa de las condiciones de exposición, que impide la activación del polvo de zinc, de forma que cuando el electrólito

utilizado para realizar la medida alcanza al metal base, la superficie activa de zinc es demasiado pequeña como para conseguir una protección catódica eficaz. El valor relativamente bajo de CPV que presenta esta pintura, no parece condicionar la interacción entre partículas ya que existe activación del zinc en las adiciones de cloruros.

Los valores de capacidad correspondientes a la constante de tiempo de altas frecuencias, C_p , se presentan en la figura 6. Se observa que varían entre las decenas y, en algún caso, centenas de nF/cm². Si tenemos en cuenta los resultados descritos en el apartado anterior para la pintura antes de la exposición (Fig. 1), esta C_p puede ser asignada al comportamiento dieléctrico de la misma como consecuencia del solapamiento de las constantes de tiempo del polímero y del óxido de zinc nativo aún no transformado. La adición progresiva de contaminantes va a provocar la disolución y/o transformación del óxido de zinc nativo en sales de naturaleza química distinta, así como una cierta degradación de la matriz polimérica. Esto dará lugar a dos efectos contrapuestos; por un lado, la acumulación de sales en el seno de la pintura produce un aumento en el espesor del sistema, y por otro, la disolución del óxido de zinc implica una disminución en el espesor, lo que explica las fluctuaciones encontradas para esta capacidad.

En la región de frecuencias intermedias, aparece una constante de tiempo con valores de capacidad, C_{pc} , del orden de mF/cm² (Fig. 7), que no pueden ser asignados a una capacidad de doble capa. Los valores característicos, C_{pc} y R_{pc} , de esta constante de tiempo, son independientes del potencial, del tiempo de exposición y del tipo de contaminante, por lo que no puede ser relacionada con la actividad galvánica del polvo de zinc. Mediante análisis metalográfico se observa la presencia de productos

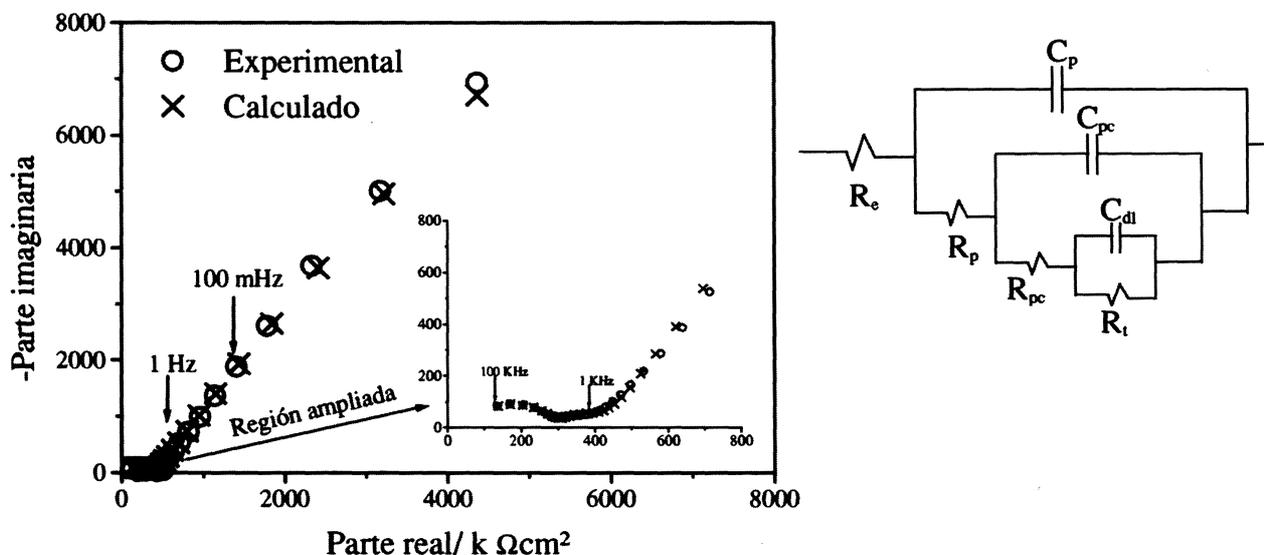
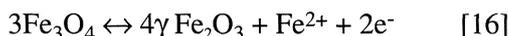


FIG. 5.— Espectro de impedancia para la serie 2 después de 860 h de exposición, y circuito equivalente utilizado para el ajuste de los datos experimentales.

FIG. 5.— Impedance spectrum for series 2 after 860 h of testing. The corresponding equivalent circuit is also depicted.

de corrosión en la interfase metal-pintura (Fig. 8). Una posible interpretación de esta constante de tiempo es la presencia de óxidos de hierro sobre la superficie del metal que participan en un proceso redox reversible del tipo:



Esta reacción ha sido citada en la literatura en relación con procesos de corrosión atmosférica (11), y se ha demostrado que puede generar, bajo ciertas circunstancias, una constante de tiempo en el espectro de impedancia (12). El valor numérico de esta capacidad es una relación directa de la facilidad de intercambio de Fe^{2+} en la capa de óxidos presente, de forma que al aumentar la cantidad de óxidos, aumenta la capacidad asociada al proceso redox (13).

En la figura 9 se muestran los valores de capacidad y resistencia obtenidos para la constante de tiempo de frecuencias más bajas, estos valores de

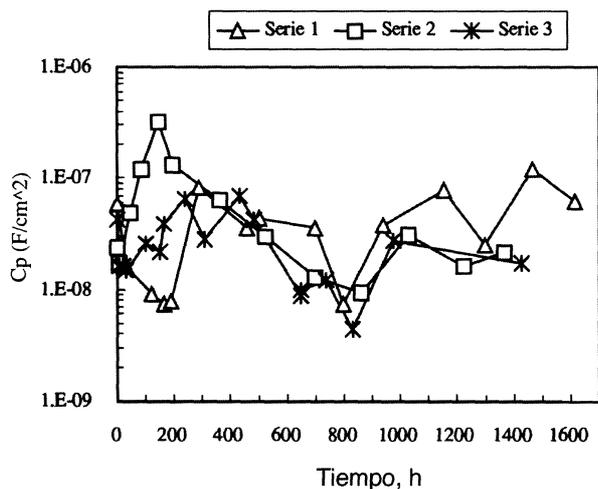


FIG. 6.— Variación de los valores de capacidad correspondiente a la constante de tiempo de altas frecuencias con el tiempo de exposición para las tres series estudiadas.

FIG. 6.— High frequency capacitance variation on testing time for the studied specimens.

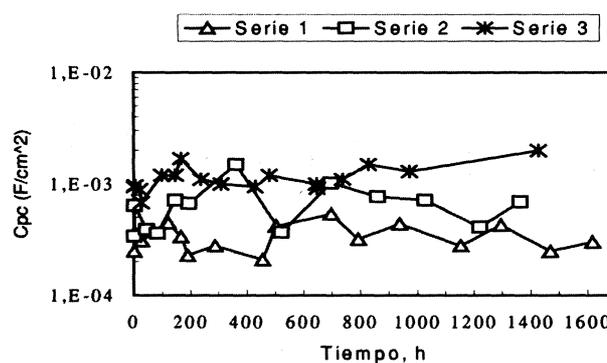


FIG. 7.— Variación de los valores de capacidad correspondiente a la constante de tiempo de frecuencias intermedias con el tiempo de exposición para las tres series estudiadas.

FIG. 7.— Middle frequency range capacitance variation on testing time for the studied specimens.

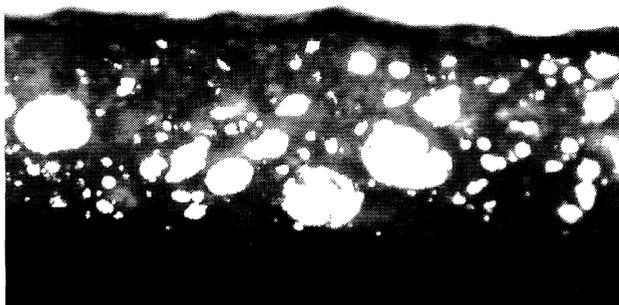


FIG. 8.— Corte en sección de la pintura rica en zinc correspondiente a la serie 2 después de 150 h de exposición (x1000).

FIG. 8.— Cross section of the zinc rich paint corresponding to serie 2 after 150 h exposure (magnification x1000).

capacidad, C_{dl} , del orden de decenas de $\mu F/cm^2$ pueden ser asociadas a capacidades típicas de doble capa y, en consecuencia, los valores de R_t representan la resistencia de transferencia de carga del proceso de corrosión.

La serie 3 presenta valores más bajos para esta resistencia asociada a la oxidación del metal base, lo que indica una formación importante de óxidos en cada uno de los períodos con presencia de electrolito. Durante la exposición en ambiente seco, debido a la ausencia de humedad será la reducción del Fe_2O_3 la principal responsable del proceso catódico [14], manteniéndose así en esta serie una cantidad importante de óxidos (alto valor de C_{pc} , Fig. 7)

alimentada por la activación del acero base, que tiene lugar en cada adición de contaminantes. La actividad del par redox de la ecuación [16] justifica también que el potencial de electrodo sea en esta serie, en general, superior a las demás (Fig. 4).

La serie 2, con adición de sulfatos, presenta valores de C_{pc} más bajos que los obtenidos para las series 1 y 3, lo que indica una menor presencia de estos óxidos en la interfase, o lo que es lo mismo, una menor capacidad de intercambio de iones Fe^{2+} , lo que está de acuerdo con una cinética más lenta para la oxidación del acero, o lo que es lo mismo, un valor más alto para la resistencia de transferencia de carga asociada (Fig. 9).

En la serie 1, con adición de cloruros, la situación es intermedia respecto a las dos anteriores. Cabe recordar que, para esta serie se obtienen valores de potencial electroquímico de protección catódica (Fig. 4) después de cada una de las adiciones, que indican un cierto grado de activación del polvo de zinc presente en el recubrimiento, de forma que existirán dos reacciones anódicas competitivas en cada uno de los períodos con presencia de electrolito: oxidación del metal base, con rotura de la capa pasiva de óxidos y oxidación de las partículas de zinc, que condiciona una menor presencia de óxidos de hierro en la interfase y, en consecuencia, un valor más bajo para la capacidad C_{pc} , asociada al intercambio de Fe^{2+} en esta capa de óxidos (Fig. 7).

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos para la exposición de una pintura comercial rica en zinc de base silicato

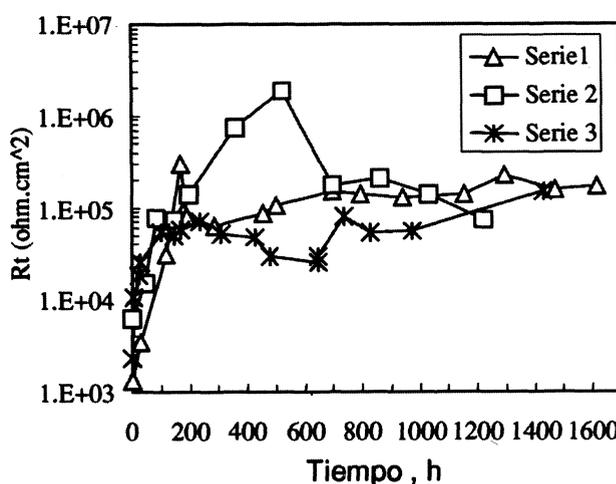
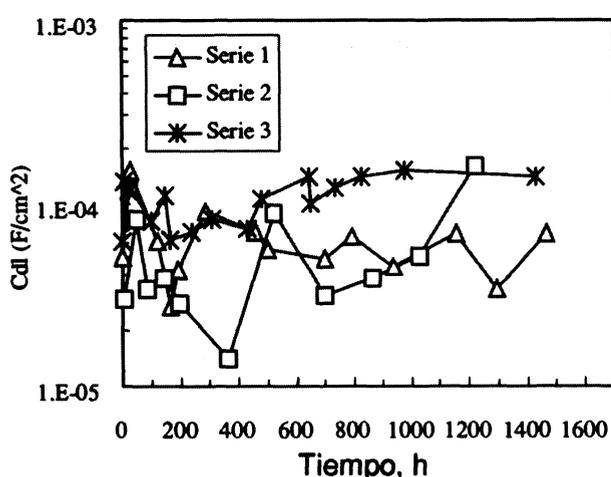


FIG. 9.— Variación de la capacidad y resistencia asociadas a la constante de bajas frecuencias con el tiempo de exposición, para las tres series estudiadas.

FIG. 9.— Low frequency capacitance and associated parallel resistance variation with testing time for the studied specimens.

de etilo en condiciones "secas", permiten extraer las siguientes conclusiones:

- En estas condiciones de exposición, el comportamiento del recubrimiento es similar al ofrecido para una pintura de tipo barrera, siendo la protección galvánica prácticamente despreciable.
- El modelo de línea de transmisión, adecuado para el comportamiento de un electrodo poroso, no es aplicable en estas condiciones, debido a la baja humedad de exposición que impide la activación del polvo de zinc nativo y, en consecuencia, el establecimiento de contactos eléctricos entre las partículas de zinc y ellas y el acero base.
- La existencia en la interfase acero-pintura de productos de corrosión pasivantes, se pone de manifiesto mediante las medidas de impedancia.
- Las muestras con presencia conjunta de cloruros y sulfatos (serie 3) presentan una mayor proporción de óxidos de hierro en la interfase metal-pintura debido a una menor resistencia para el proceso de oxidación del metal base.
- En el caso de medios con cloruros (serie 1), se consiguen estados puntuales de protección catódica, lo que implica una superficie activa de hierro menor que en las restantes series, debido a la actividad galvánica del polvo de zinc y, por lo tanto, una menor presencia de óxidos de hierro en la interfase metal-pintura.

REFERENCIAS

(1) FELIU, S., BARAJAS, R., BASTIDAS, J. M. Y MORCILLO, M. *J. Coat. Tech.*, 61 (775), 1989: 63-69 y 71-76.

- (2) PEREIRA, D., SCANTLEBURY, J.D., FERREIRA, M. G. S. Y ALMEIDA, M.E. *Corr. Sci.*, 30 (11), 1990: 1135-1147.
- (3) FELIU, S. JR., BARAJAS, R., BASTIDAS, J.M., MORCILLO, M. Y FELIU, S. *Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation*, ASTM STP 1188, J. R. Scully, D.C. Silverman y M.W. Kending, Eds. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1993: 438-449.
- (4) IZQUIERDO, M. Tesis Doctoral: Aplicación de la espectroscopía de impedancia electroquímica al estudio de recubrimientos protectores. Universidad de Santiago de Compostela, 1991.
- (5) REAL, S. G., ELIAS, A.C., VILCHE, J.R., GERVASI, C.A. y DI SARLI, A. *Electrochim. Acta.*, 38 (14), 1993: 2029-2035.
- (6) ABREU. C.M., IZQUIERDO, M., KEDDAM, M., NOVOA, X.R. Y TAKENOUTI, H. *Electrochim. Acta.*, 41 (15), 1996: 2405-2415.
- (7) ABREU. C.M., IZQUIERDO, M., MERINO, P., NOVOA, X.R. Y PÉREZ, C. *Corrosion* (enviado).
- (8) PRESS, W.H., TEUKLSKY, S.A., FLANNERY, B.P. Y VETTERLING, W.T. *Numerical Recipes. The Art of Scientific Computing*. Cambridge University Press. 1988: 289-294.
- (9) ZHANG, X. G. *Electrochemistry of Zinc Oxide en Corrosion and Electrochemistry of zinc*. Ed: Plenum Press. New York. 1996: 94.
- (10) ZHANG, X. G. *Atmospheric corrosion en Corrosion and electrochemistry of zinc*. Ed: Plenum Press. New York. 1996: 249.
- (11) STRATMANN, M., BOHNENKAMP, K. Y ENGELL, H. J. *Corr. Sci.*, 29 (11-12), 1989: 1329-1352.
- (12) ANDRADE, C., LOPEZ, F., MERINO, P., NOVOA, X. R., Y SOLER, L. 7ème Forum sur les Impédances Electrochimiques. Montrouge (París, France), 1993:183-192.
- (13) ANDRADE, C., MERINO, P., NOVOA, X. R., PÉREZ, M. C. Y SOLER, L. *Mater. Sci. Forum.*, 192-194, 1995: 891-898.
- (14) ALONSO, C., ANDRADE, C., IZQUIERDO, M., NOVOA, X. R. Y PÉREZ, M. C., *Corr. Sci.* 8 (40), 1998: 1379-1389.