

COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DE L'ALLIAGE 904L EN MILIEUX PHOSPHORIQUES POLLUÉS PAR LES IONS SULFURÉS

A. BELLAOUCHOU *, A. GUENBOUR *, A. BENBACHIR *, L. ARIES **

* *Laboratoire d'Électrochimie-Corrosion, Faculté des Sciences, Université Med V, BP 1014, Rabat, Maroc*

(Correspondance and reprints, e-mail: belbir@fsr.ac.ma)

** *CIRIMAT-LCMIE, Université Paul Sabatier, Toulouse, France*

(Soumis en janvier 2001, accepté en mai 2001)

RESUME : L'effet des ions sulfures sur le comportement électrochimique de l'alliage Z1CNDU 25-20 (904L) en milieux phosphoriques et plus particulièrement sur la nature de la composition du film formé à la surface du matériau, a été étudié en utilisant des techniques électrochimiques (potentiel-temps, courbes de polarisation) et spectroscopiques (analyse de surface par ESCA, Auger et IR). L'étude électrochimique montre que les ions sulfures entraînent une dépolarisation des processus anodiques aboutissant à une diminution de la résistance du matériau à la corrosion. Les informations obtenues sur le film de passivité ont permis de constater des enrichissements ou appauvrissements en certains éléments. Ainsi, la couche externe est caractérisée par la présence des phosphates et des sulfures métalliques, et la couche interne contient des oxydes et hydroxydes. L'examen micrographique de l'état de surface du matériau par MEB, montre des attaques localisées en présence des ions sulfures.

Mots clés: Corrosion, Acier Inoxydable, Milieu Phosphorique, Ions Sulfures.

ABSTRACT: The effect of sulphide ions on the corrosion behaviour of an austenitic alloy 904L (Z1CNDU 25-20) in phosphoric media and especially on the nature and the composition of the layer formed at the material surface has been studied using electrochemical methods (polarisation curves) and spectroscopic techniques (XPS, Auger and IR). The electrochemical study shows that the sulphide ions induce the depolarisation of anodic processes resulting in a increase of material dissolution kinetics and hence a decrease of corrosion resistance. In such conditions, information obtained on the passivity film using surface analysis techniques revealed enrichment or impoverishments in some elements. So, the external layer is characterised by the presence of phosphate and metallic sulphide, while the internal layer contains some oxides and hydroxides. The micrographic test obtained by SEM showed localized attacks at the material surface in the presence of sulphide ions.

Keys Words: Corrosion, Stainless Steel, Phosphoric Medium, Sulphides Ions.

INTRODUCTION

L'acide phosphorique produit par attaque du minerai phosphaté par l'acide sulfurique contient des quantités importantes d'impuretés qui augmentent considérablement l'agressivité du milieu. Les conditions de service souvent sévères (température, transfert thermique, fatigue, abrasion...etc) peuvent encore accélérer la corrosion des matériaux métalliques. Cet effet agressif des impuretés est corrélé à leurs caractères dépolarisants et leurs incidences sur la composition du film formé.

Certains travaux ont été consacrés à l'influence des ions chlorures et fluorures sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables en milieux phosphoriques [1].

Actuellement, l'exploitation de minerais de phosphate riche en composés soufrés (Minerai-Youssoufia, Maroc), rend l'acide phosphorique produit plus agressif du fait de la présence des ions sulfures dans le milieu.

Dans ce sens, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet des ions S^{2-} sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 904L en milieu H_3PO_4 30% + H_2SO_4 3% + 400 ppm Cl, et à l'identification des composés qui constituent les couches passives.

Ainsi, nous avons mis en oeuvre d'une part des techniques électrochimiques (courbes intensité-potentiel), et d'autre part des techniques d'analyse de surface à savoir la spectroscopie ESCA qui détermine l'état de valence des éléments présents à la surface, la spectroscopie Auger qui permet d'avoir leurs profils de répartition et l'analyse par Infra-Rouge multi-réflexion.

TECHNIQUES ET CONDITIONS EXPERIMENTALES

Le matériau étudié est un acier inoxydable de structure austénitique Z1CNDU 25-20 (904L), couramment utilisé en milieu phosphorique industriel, et dont la composition est donnée par le tableau ci-dessous:

C	Mn	Si	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	W
0,013	1,84	0,145	0,007	0,029	25,09	20,77	4,37	1,50	0,13

L'acier a subi un traitement thermique de réausténitisation à 1100°C pendant 20 min suivi d'une trempe à l'eau, afin d'éliminer toutes ségrégations ou précipitations intermétalliques éventuellement formées.

Pour les essais potentiocinétiques, nous avons adopté un dispositif expérimental qui comporte un potentiostat, un pilote, un enregistreur de courant à amplification logarithmique et un millivoltmètre électronique.

Les essais de corrosion sont effectués dans une cellule à double paroi munie d'orifices permettant l'introduction de l'électrode de travail (la surface de contact avec l'électrolyte est égale à 1cm^2), de l'électrode de référence (ECS) et de l'électrode auxiliaire (Pt). Une agitation magnétique permet l'homogénéisation de l'électrolyte.

La surface de l'échantillon (1cm^2) subit un polissage mécanique successivement à l'aide de papiers au carbure de silicium de granulométries décroissantes (grade 180 à 1200), suivi d'un rinçage à l'eau permutée et à l'alcool, puis d'un séchage à l'air chaud.

Pour toutes nos manipulations, nous avons utilisé une solution de composition : H_3PO_4 30% + H_2SO_4 3% + 400 ppm Cl. Les additions de sulfures à cette solution de référence ont été réalisées à partir de sel de sulfure de sodium ($Na_2S, 9H_2O$) de haute pureté.

L'agitation est assurée par un barreau aimanté animé par un moteur à vitesse variable. Cette agitation magnétique empêche l'accumulation de produits de corrosion à la surface de l'échantillon et assure une bonne convection de l'électrolyte. La vitesse d'agitation a été fixée à 50 tr/min.

Pour le tracé des courbes de polarisation anodiques, nous avons fait évoluer le potentiel de l'électrode à partir de E_{cor} (potentiel de corrosion) vers des valeurs croissantes avec une vitesse de 20 mV/min.

L'analyse de surface par ESCA a été effectuée après traitement électrochimique de l'échantillon en présence des ions sulfures (20 ppm), en utilisant un appareil type ESCALAB (VG Scientifique MK II). La source d'excitation du solide est constituée par un faisceau de rayon X monochromatique ($K_{\alpha}Mg=1253,6\text{ eV}$). Les spectres photo-électroniques sont enregistrés dans les six régions correspondants aux niveaux des énergies $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$ pour les éléments Ni, Cr, Fe et P, et le niveau d'énergie 1S pour O et S.

Pour établir le profil de concentration des constituants des couches formées (en surface ou en profondeur) nous avons fait appel à l'analyse par la spectroscopie Auger. La profondeur analysée correspond à celle d'échappement des électrons (quelques dizaines d'Angströms). Et afin d'éviter une grande contamination de surface, et de préserver l'énergie cinétique des électrons Auger, il est nécessaire de travailler sous ultra-vide (10^{-10} torr).

RESULTATS EXPERIMENTAUX

I- Etude électrochimique

I-1- Evolution de $E_{cor} = f(t)$

La figure 1 représente l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'alliage dans H_3PO_4 30 % + H_2SO_4 3% + 400 ppm Cl^- à $60^\circ C$.

Dans ces conditions, il y a un anoblissement de potentiel en fonction du temps et nous atteignons l'état stationnaire après 30 min, ce qui traduit un comportement passif du matériau testé dans le milieu considéré.

En présence des ions sulfurique ($8 \text{ ppm } S^{2-}$), on remarque que le matériau conserve son comportement passif, cependant on assiste à une chute importante de potentiel de corrosion. Ainsi,

E_{cor} s'est déplacé de 100 mV vers le domaine cathodique. Ce résultat va être discuter sur la base des études potentiocinétiques.

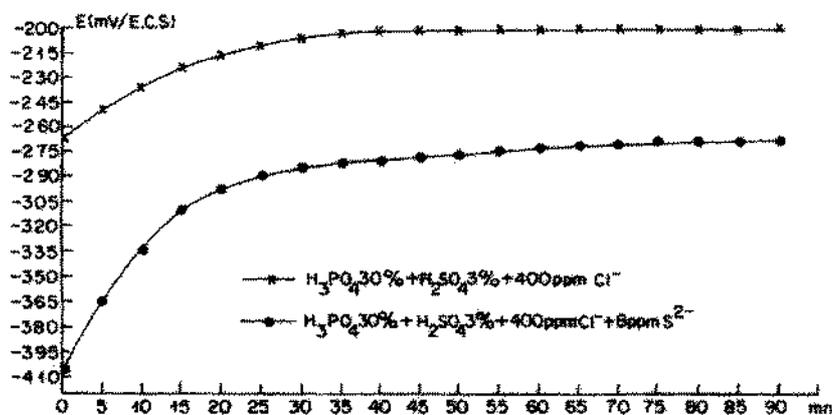


Figure 1 : Evolution du potentiel de corrosion de l'alliage 904L en fonction du temps d'immersion en milieu H_3PO_4 30% + H_2SO_4 3% + 400ppm Cl^- .

I-2- Effet des ions sulfures sur le comportement anodique de l'alliage

L'étude systématique de l'influence de l'addition croissante des ions sulfures sur l'agressivité du milieu phosphorique vis-à-vis de l'alliage 904L a été menée. La figure 2 représente les courbes de polarisation anodiques obtenues à $20^\circ C$.

En absence des ions S^{2-} , on remarque que le matériau est passivable, le domaine de passivité est limité par le potentiel de passivation primaire et celui de l'oxydation de l'eau (1,2 V/ecs). Aucune transpassivité associée à une dissolution de l'alliage dans le domaine passif n'a été mise en évidence. De ce fait, il apparaît que les ions phosphates (en présence des sulfates) ne sont pas des ions agressifs mais en revanche ils peuvent former des composés peu solubles avec les cations métalliques [1], ce qui permet d'améliorer l'efficacité de la couche passive.

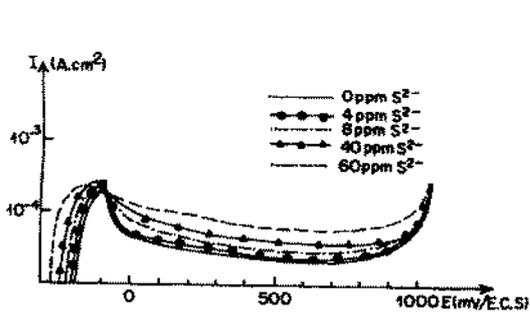


Figure 2: Courbes de polarisation anodiques de l'alliage 904L en milieu H_3PO_4 30% + H_2SO_4 3% + 400 ppm Cl^- pollué par les ions sulfures à 20°C.

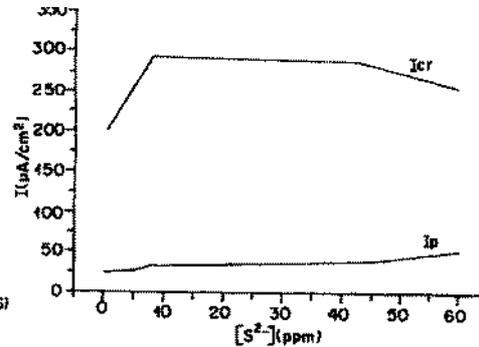


Figure 3: Evolution de la densité de courant critique et de passivité en fonction de la concentration du milieu phosphorique en ions sulfures.

L'addition des ions S^{2-} dans le milieu électrolytique entraîne une évolution importante des courbes de polarisation. Les paramètres caractéristiques de ces courbes, regroupés dans le tableau I, sont très sensibles à cet effet. Ainsi, on assiste à un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives et une augmentation de la densité de courant critique I_{cr} (Fig. 3). Une addition de 8 ppm S^{2-} dans le milieu phosphorique déplace E_{cor} de -180 à -206 mV/ECS, et augmente I_{cr} de 198 à 280 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Ceci peut être expliqué par une activation de la dissolution anodique de l'alliage et passivation difficile.

Tableau I: Les valeurs des paramètres caractéristiques des courbes de polarisation anodiques de l'alliage 904L en milieu H_3PO_4 30% + H_2SO_4 3% + 400 ppm Cl^- pollué par les ions sulfures.

$[\text{S}^{2-}]$ (ppm)	I_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) à +600mV/ECS	I_{cr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{cor} (mV/ECS)
0	23	198	-180
4	25	240	-182
8	33	280	-206
40	38	285	-228
60	55	260	-270

D'après Iofa [2], la baisse de potentiel de corrosion observée en présence des ions sulfures est due à un processus d'adsorption de H_2S (HS^-) à la surface. Quant à l'augmentation de la dissolution du métal, elle a été attribuée à la formation d'un complexe adsorbé $\text{Fe}(\text{SH})_{ads}$ [2] (ou $\text{FeH}_2\text{S}_{ads}$ [3]) qui affaiblit les liaisons interatomiques et facilite le passage des ions métalliques en solution.

On constate également que la pollution du milieu phosphorique par les ions sulfures provoque une augmentation de la densité de courant de passivité I_p . Ainsi, la valeur de I_p augmente de 23 à 33 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ lorsque la teneur du milieu augmente de 8 ppm S^{2-} . On suggère qu'avec l'addition des sulfures dans le milieu électrolytique, le film formé à la surface devient partiellement protecteur. En se référant aux données de la littérature [4], les sulfures de fer qui entrent dans la composition du film passif sont des composés non stoechiométriques et par conséquent ils augmentent la conductivité électronique de ce film. Une telle suggestion sera confirmée lors de l'étude des couches de passivité par les techniques d'analyse de surface.

II- Etude spectroscopique

II-1- Analyse des couches de passivité par la spectroscopie ESCA

Nous nous sommes proposés d'examiner la nature des couches superficielles formées à la surface de l'alliage 904L. Ce dernier a été maintenu au potentiel de passivation (+600 mV/ecs) dans l'acide phosphorique pollué (20 ppm S^{2-}), pendant une durée d'immersion de 48 heures.

Les spectres photo-électroniques des différents éléments du film sont représentés sur la figure 4. Ils révèlent la présence des éléments suivants: soufre, phosphore, oxygène, fer, chrome et nickel. La couche a été analysée à différentes profondeurs en procédant à un décapage successif par bombardement d'ions d'Argon. Le dépouillement des spectres permet les attributions suivantes:

- Spectre de soufre: en surface, nous observons l'apparition de deux pics à 164 et 162,75 eV affectés respectivement aux espèces S° et S^{2-} . Certaines études [5,6] ont mis en évidence des énergies de liaison de l'ordre de 162 eV, et qui correspond aux espèces sulfurées adsorbées à la surface (H_2S , HS^- , sulfures métalliques...etc).
- Spectre de phosphore: il présente des pics à 132,4 ; 133,8 et 135,25 eV qui font état de l'existence du phosphore oxydé à l'état V, probablement des phosphates [7,8].

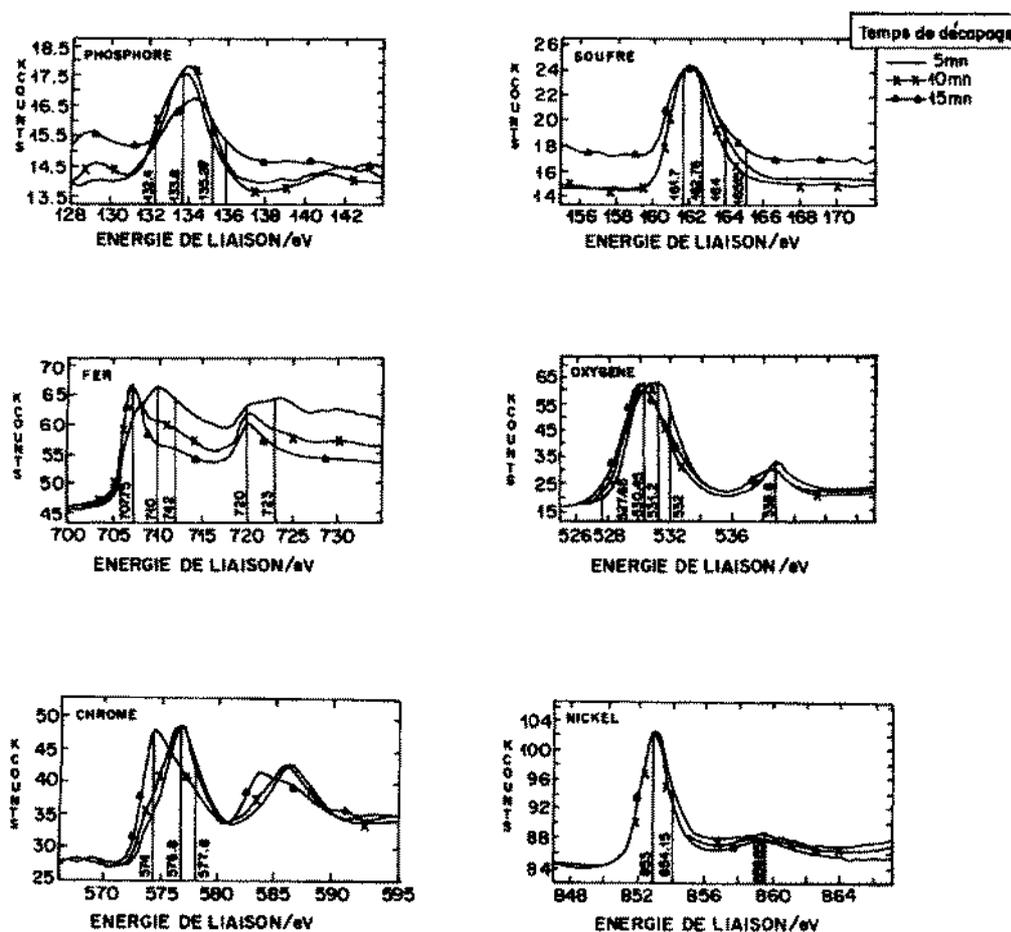


Figure 4 : Analyse des couches de passivité formées à la surface de l'alliage 904L en milieu H_3PO_4 30% + H_2SO_4 3% + 400 ppm Cl^- + 20 ppm S^{2-} par la spectroscopie ESCA.

- Spectre d'oxygène: montre trois pics à 530,25 ; 531,2 et 532 eV, le premier est relatif aux oxydes (M-O) [8], le second est attribué aux hydroxydes [9,10]. Le dernier correspond à l'énergie de liaison de l'oxygène adsorbé dans (C-O).

- Spectre de chrome: en surface le spectre photo-électronique montre deux pics de Cr à 576,8 ($Cr_{2P_{3/2}}$) et 586,3 eV ($Cr_{2P_{1/2}}$) généralement associés à Cr_2O_3 [11]. Le pic du chrome métal apparaît près du substrat à 574 eV.

- Spectre du fer: ce spectre présente à la surface un pic intense qui peut être considéré comme la somme de deux pics situés vers 712 et 710 eV. Ils sont attribués respectivement aux espèces (FeS , FeS_2 , Fe_2O_3 (hématite), Fe_3O_4 (magnétite)) [12-14]. Dans une région proche du substrat, nous avons des pics à 707,35 et 720 eV caractéristiques du fer métal [11,15].

- Spectre du nickel: la faible intensité du pic situé à 854,15 et 859,65 eV montre que le film de passivité est très pauvre en Ni^{2+} . Le spectre présente également un pic important à 853 eV. Ce pic est attribué au nickel métal [16].

Le pourcentage atomique des éléments en fonction de la durée de décapage est donné par le tableau II. On constate que les concentrations en éléments soufre, phosphore et oxygène décroissent régulièrement depuis la surface jusqu'au substrat. Par contre, on assiste à une augmentation de la teneur en éléments majeurs (Fe, Ni et Cr).

On conclut donc que l'analyse par ESCA du film de passivité formé sur l'acier 904L en milieu phosphoriques pollués par les ions S^{2-} , a permis d'identifier la présence des sulfures métalliques (en particulier les sulfures de fer), des phosphates, des oxydes et des espèces Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , par contre Ni^{2+} est pratiquement inexistant.

Tableau II: Composition élémentaire de la couche de passivité obtenue par ESCA à +600 mV/ecs en fonction du temps de décapage ionique.

Eléments	S	P	O	Cr	Fe	Ni
t (min)						
5	7,806	4,552	53,628	9,473	7,849	2,764
10	4,780	2,517	53,361	4,167	13,408	15,443
15	1,941	1,234	31,524	11,002	29,353	13,879

II-2- Etude de profil de concentration des constituants du film de passivité par Auger

Le profil de concentration des espèces (Fig. 5a), obtenu au potentiel de passivation (+600 mV/ecs) dans le milieu phosphorique non pollué fait apparaître trois zones:

- Une zone externe qui constitue le film de passivité et qui peut être scindée en deux sous-couches. Cette zone est marquée par la présence du chrome, fer, nickel et une forte concentration en oxygène et en carbone.

- Une zone transitoire qui constitue l'interface film passif-matrice de l'alliage est dont l'analyse ne présente pas les phénomènes réels. Cette zone se caractérise par une chute des intensités correspondant au C, O et P, et par un changement net des courbes de profil des éléments métalliques.

- Une zone interne qui correspond à la composition nominale de la matrice métallique. Elle se caractérise par l'existence de portions rectilignes pratiquement parallèles à l'axe du temps, traduisant le fait que la concentration des éléments en profondeur devient constante.

On trouve ainsi le modèle du film de passivité avancé à partir des analyses de surface réalisées par ESCA et SDL en absence des ions sulfures [17].

L'addition des ions S^{2-} dans le milieu phosphorique (Fig. 5b) ne modifie pas la structure bicouche du film de passivité. Cependant, on note la présence des sulfures dans toute l'épaisseur du film formé. Ce dernier peut être scindé en deux couches:

- Une couche externe riche en sulfures, contenant des faibles concentrations en éléments Fe, Ni et Cr par rapport à leurs profils de répartition obtenus en absence des ions S^{2-} . L'existence du carbone semble traduire la pollution initiale de la surface du métal. Il peut provenir d'une adsorption de CO_2 de l'air qui diffuse dans la solution.
- Une couche interne caractérisée par une diminution progressive du gradient de concentration des sulfures, oxygène et carbone. Par contre, on assiste à une augmentation de la concentration des espèces Fe, Ni et Cr. Signalons également que l'interface film-matrice est marquée par un enrichissement en ces éléments.

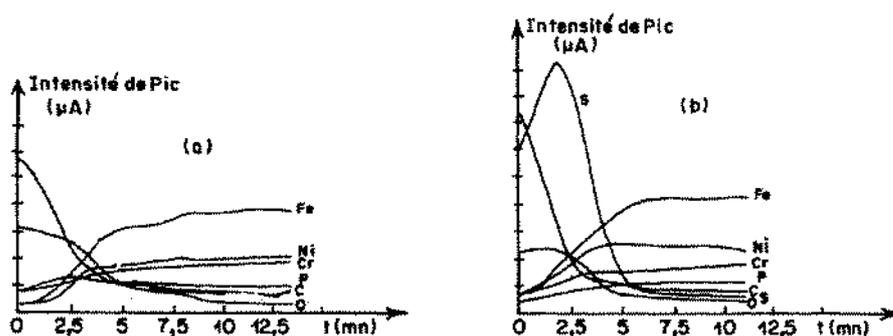


Figure 5 : Etude de profil de concentration des constituants dans le film de passivité par la spectroscopie Auger au potentiel +600mV/ecs dans le milieu H_3PO_4 30% + H_2SO_4 3% + 400 ppm Cl^- : (a) en absence des ions sulfures, (b) en présence de 20 ppm S^{2-}

En conclusion, les résultats de l'examen des profils de concentration des espèces constituant les couches passives, montrent qu'en milieux phosphoriques non pollués, le film de passivité suit le modèle bicouche. Par ailleurs, la pollution du milieu par les ions sulfures, montre que la couche externe est caractérisée par un maximum de concentration en soufre. Cet élément se répartit dans toute l'épaisseur du film formé.

En outre, la comparaison des profils de concentration obtenus en absence et en présence des ions sulfures, permet de montrer que l'effet des ions S^{2-} sur la composition du film, se manifeste par une diminution de l'oxyde protecteur d'une part, et par un enrichissement en composés sulfurés d'autre part. On suggère que le film de passivité est formé d'hydroxydes et de sulfures métalliques.

II-3- Caractérisation du film de passivité par IR multi-réflexion

Pour compléter l'étude des couches de passivité formés sur l'acier inoxydable 904L, nous avons effectué une analyse par infra-rouge multi-réflexion. L'alliage a été maintenu à différents potentiels (potentiel d'abandon et de passivation) dans un bain phosphorique pollué par les ions sulfures. La durée d'immersion est de 48 heures. Les spectres IR obtenus dans ces conditions ont été étudiés dans un domaine de $3500 - 400 \text{ cm}^{-1}$. Ainsi au potentiel d'abandon, l'analyse du spectre IR (Fig. 6a) permet d'identifier les bandes suivantes:

- La bande large centré entre 1000 et 3500 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence de la liaison O-H. La vibration de déformation de l'angle de la molécule H_2O est observée vers $1653,3 \text{ cm}^{-1}$.
- Le paquet de bande relevé entre 980 jusqu'à 1200 cm^{-1} est rattaché aux vibrations de valence de liaison S-O.
- Les bandes situées entre 400 et 800 cm^{-1} peuvent être affectées aux vibrations de valence de liaison Fe-S, S-S, Fe-O et de déformation de l'angle

- Enfin la bande apparaissant à $2340,1 \text{ cm}^{-1}$ peut être assignée au mouvement de valence de liaison S-H.

Notons que sur le spectre (Fig. 6b) obtenu au potentiel de passivation, les bandes associées aux groupements fonctionnels des composés sulfurés sont beaucoup plus résolues que sur le spectre (Fig. 6a). Cet effet montre que le film formé s'enrichit en sulfures.

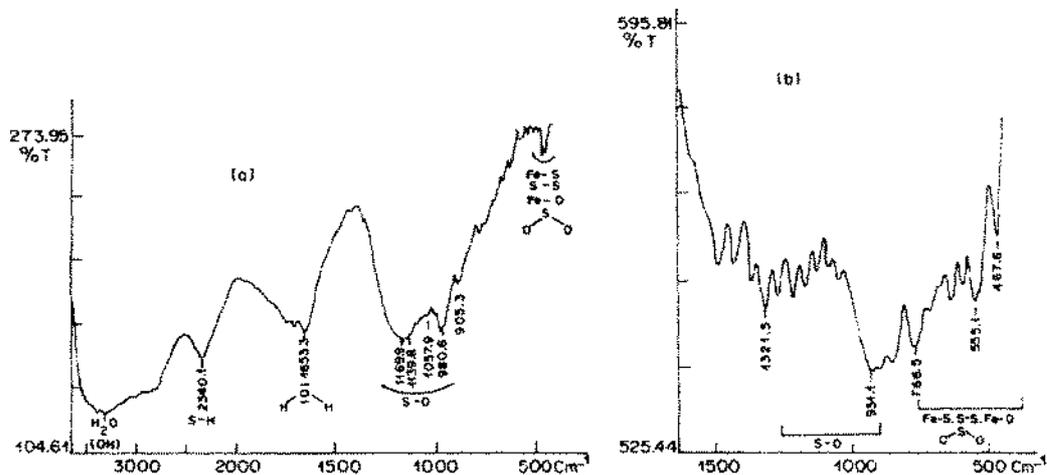


Figure 6: Analyse du film de passivité par Infra-Rouge multi-reflexion en milieu H_3PO_4 30% + H_2SO_4 3% + 400ppm Cl^- + 20ppm S^{2-} : (a) au potentiel d'abandon, (b) au potentiel de passivation.

DISCUSSION ET CONCLUSION

L'acide phosphorique industriel est un milieu très agressif. Cette agressivité résulte essentiellement de la présence des impuretés chimiques, en particulier les ions fluorures, chlorures et récemment la présence des ions sulfures.

La corrosion des matériaux métalliques dans les milieux contenant les ions S^{2-} est un phénomène très complexe bien que plusieurs tentatives ont été envisagées pour expliquer le mode d'action de ces ions.

Dans ce travail, nous avons présenté une étude relative à l'effet des ions sulfures sur le comportement électrochimique de l'alliage 904L en milieux phosphoriques. Pour ce faire, nous avons associés des approches électrochimiques ($I=f(E)$) et spectroscopiques (ESCA, Auger et IR).

Ainsi, les essais électrochimiques ont montré que les ions sulfures activent la dissolution anodique de l'alliage. Des additions croissantes en ions S^{2-} déplacent le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives et augmentent la densité de courant critique et de passivité. Ces effets agressifs montrent que les ions sulfures provoquent une dépoliarisation des processus anodiques aboutissant à une diminution de la résistance du matériau à la corrosion. Dans ces conditions, des attaques localisées ont été observées par MEB (Fig.7).

Certaines études [2,6,19,20,21], ont montré que les ions sulfures ont un net caractère agressif vis-à-vis des alliages étudiés. Dans ces conditions, les processus de corrosion des matériaux sont fortement influencés par les phénomènes d'adsorption.

Enfin, pour chercher l'incidence des ions sulfures sur la nature et la composition des couches passives, les surfaces ont été examinées qualitativement par des techniques d'analyse.

Les informations obtenues par ESCA sur le film formé, ont permis de constater des enrichissements où appauvrissement en certains éléments. Ainsi, on détecte la présence des sulfures de fer (FeS , FeS_2), des phosphates, des oxydes métalliques et des espèces Cr^{3+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} .

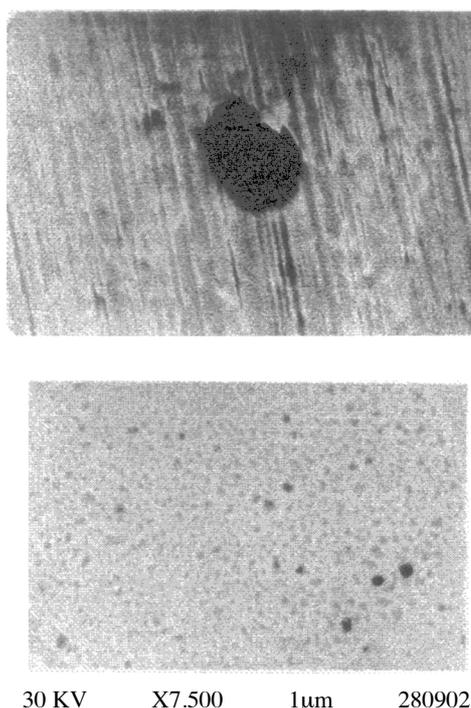


Figure 7 : Examen Micrographique de l'état de surface de l'alliage 904L en présence des ions sulfures.

Le profil de concentration des constituants du film, réalisé par Auger, a permis également de montrer que ce film se compose d'une façon générale de deux couches caractérisées par un gradient de concentration. La couche externe est marquée par un renforcement de la concentration en sulfure, cet élément se répartit dans toute l'épaisseur du film. On pense que cette couche superficielle ne remplit pas la fonction d'une couche protectrice. La couche interne correspond à un enrichissement en éléments majeurs (Fe, Ni, Cr) et une diminution du gradient de concentration des espèces sulfure, oxygène et carbone.

REMERCIEMENTS : l'OCP (Maroc) pour le support financier de ce travail, et les responsables du laboratoire de Métallurgie Physique de l'E.N.S.C. de Toulouse pour la réalisation des spectres ESCA, Auger et IR.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. Guenbour, *Thèse de 3ème cycle*, Faculté des Sciences, Rabat 1983.
- [2] Z.A. Iofa. *Zash, Met.*, 1980, 6, 491.
- [3] V.F. Panasenko, *Condidate's Dissertation*, Polytekh. Inst., Kiev 1972.
- [4] J.S. Smith and J.D.A. Miller, *Br. Corr. J.* 1975, 10, 136.
- [5] P. Marcus and I. Olejord, *Corrosion*. 1986, 42, 91.
- [6] S. El Hajjaji, J. Roy, L. Aries and F. Dabosi, *Br. Corr. J.*, 1993, 28, 201.
- [7] A. Guenbour, N. Bui, J. Faucheu, Y. Segui, A. Benbachir and F. Dabosi, *Corr. Sci.* 1990, 30, 189.
- [8] P. Marcus and O. Oda, *Mémoires Scientifiques, Revue Métallurgie*, 1979, 715.
- [9] H. Sugimoto, K. Kishi, S. Ikeda and Y. Sawada, *J. Japon. Int. Metals*. 1974, 38, 54.
- [10] H. Sugimoto and Y. Sawada, *Corrosion*. 1976, 32, 347.
- [11] P.B.V. Narayon, J.WW. Anderegg, and O.N. Carlson, *Corrosion*. 1983, 39, 236.

- [12] J.L. Flores, *Thèse de Doctorat de 3ème Cycle*, UPS, Toulouse, **1984**.
- [13] P. Fort, *Doctorat de l'Université*, UPS, Toulouse, **1990**.
- [14] C. Kato, H.J. Grabke, B. Egert and G. Panzner, *Corr. Sci.* **1984**, 24, 591.
- [15] K.S. Kim, N. Winograd, *Surf. Sci.* **1977**, 68, 459.
- [16] P. Dufreshe. *Doctorat d'Ingénieur*, UST, Lille, **1981**.
- [17] A. Guenbour, J. Faucheu and A. Benbachir, *Corrosion*. **1988**, 44, 214.
- [18] G. I. Ogundele and W.E. White, *Corrosion*, **1986**, 42, 398.
- [19] A. Bellaouchou, A. Guenbour and A. Benbachir, *Corrosion*, **1993**, 49, 656.
- [20] A. Bellaouchou, A. Guenbour and A. Benbachir, *Bult. of Electrochem.* **2000**, 16, 166.
- [21] A. Bellaouchou, A. Guenbour, A. Benbachir, L. Aries and F. Dabosi, *Matériaux et Techniques*, **1998**, 9-10.