

# Inhibition de la corrosion du fer dans HCL 1 M.

## Partie II. Etude des propriétés inhibitrices du 2-aminothiophénol et du 2-aminophényl disulfure, par spectroscopie d'impédance†

Karima Benchekroun,<sup>a</sup> Francis Dalard,<sup>\*b</sup> Jean-Jacques Rameau<sup>b</sup> et Abdelkader El Ghazali<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Ecole Normale Supérieure de Takaddoum, Rabat, Maroc

<sup>b</sup> Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces, INPG-CNRS, UMR 5631, ENSEEG, Domaine Universitaire, BP n°75 38402, Saint-Martin d'Hères, France.  
E-mail: Dalard@lepmi.inpg.fr

<sup>c</sup> Faculté des Sciences, Université Mohammed V, avenue Ibn Batouta, Rabat, Maroc

Received (in Strasbourg, France) 22nd November 2001, Accepted 22nd February 2002

First published as an Advance Article on the web

L'inhibition de la corrosion du fer dans HCl 1 M par des composés organiques: le 2-aminothiophénol (ATP) et le 2-aminophényl disulfure (APDS), est étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE). L'adsorption de ces composés à la surface du métal entraîne une augmentation de la résistance de polarisation, accompagnée d'une diminution de la capacité de la double couche. L'évolution des diagrammes d'impédance en fonction de la concentration en inhibiteur et le temps d'immersion de l'électrode met en évidence la présence, dans le cas de l'APDS, d'une couche protectrice plus adhérente et plus efficace que celle formée dans le cas de l'ATP. Les propriétés inhibitrices de la couche adsorbée sont aussi étudiées dans le domaine de polarisation cathodique et anodique du métal. Le phénomène de dissolution avec piqûration du fer, qui survient en milieu HCl 1 M quand l'électrode de fer est polarisée à des potentiels anodiques élevés, se trouve nettement diminué en présence d'inhibiteurs.

**Inhibition of iron corrosion in 1 M HCl. Part II. Study of the protective properties of 2-aminothiophenol and 2-aminophenyl disulfide by impedance spectroscopy.** Inhibition of iron corrosion in 1 M HCl by the organic compounds 2-aminothiophenol (ATP) and 2-aminophenyl disulfide (APDS) was studied by using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Results showed that those compounds act by adsorption on the metal surface and cause an increase of the polarisation resistance and a decrease of the double layer capacity. Change of impedance diagrams with immersion time and inhibitor concentration revealed formation of a protective layer, which is more adherent and more resistive with APDS than with ATP. Layer inhibitor properties were studied in both the anodic and cathodic potential regions. A pitting phenomena was also observed on the iron electrode surface, polarised at high anodic potentials, in 1 M HCl free of any inhibitor. When inhibitor is added to the acidic solution, the iron pitting was strongly reduced.

Dans un travail précédent,<sup>1</sup> nous avons examiné l'action inhibitrice des composés 2-aminothiophénol (ATP) et 2-aminophényl disulfure (APDS) sur la corrosion du fer dans HCl 1 M. Les résultats obtenus à partir des mesures de perte de masse et des courbes de polarisation quasi-stationnaires ont montré que ces deux composés réduisent la vitesse de la réaction de dissolution du fer et celle de dégagement de l'hydrogène à la surface du métal. De même qu'il existe, pour les deux composés ATP et APDS, une concentration critique pour laquelle l'efficacité de l'inhibiteur atteint une valeur maximale. En effet, le maximum d'efficacité inhibitrice obtenu en présence de l'ATP est de 73%, valeur atteinte à une concentration de 10 mM. Dans le cas de l'APDS, une concentration de 1 mM est suffisante pour obtenir une efficacité inhibitrice de 91%.

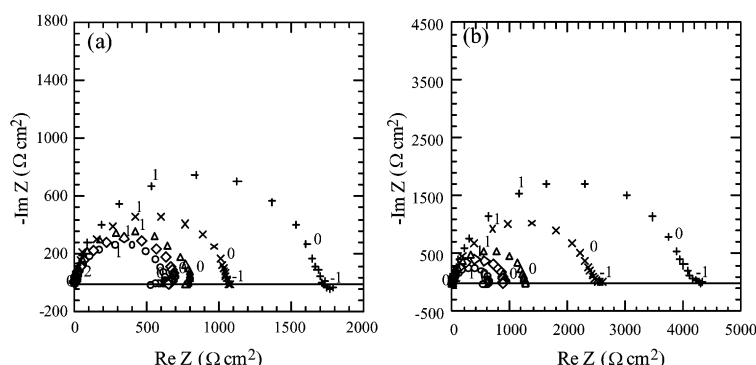
Dans le présent travail, le comportement du fer dans HCl 1 M, en l'absence et en présence de l'ATP et de l'APDS, est étudié par spectroscopie d'impédance électrochimique. L'analyse des diagrammes de Nyquist obtenus, au potentiel de corrosion, pour différentes concentrations de l'ATP ou de

l'APDS, puis à différentes durées d'immersion, devrait permettre d'évaluer et de comparer les propriétés inhibitrices de la couche de molécules organiques adsorbées à la surface du métal. La stabilité de la couche adsorbée, en fonction du potentiel, est étudiée dans le domaine de potentiels cathodiques et anodiques.

### Conditions expérimentales

Les essais sont réalisés dans une cellule électrochimique thermostatée, la contre-électrode est en platine et l'électrode au calomel saturée (ECS) est utilisée comme électrode de référence. L'électrode de travail est constituée d'un échantillon de fer Armco de 0,696 cm<sup>2</sup> de surface. L'échantillon est adapté sur un dispositif tournant avec une vitesse de rotation choisie égale à 1000 tr.mn<sup>-1</sup>. Les solutions d'acide chlorhydrique 1 M, avec et sans inhibiteur, sont désaérées à l'argon. Afin d'éviter les entrées d'air parasites, ce gaz passe avant et après la cellule électrochimique dans un flacon barboteur contenant de l'eau distillée. La préparation des solutions et des surfaces des échantillons avant l'électrolyse est décrite en détail dans le

† For Part I, see ref.1.



**Fig. 1** Diagrammes d'impédance électrochimique du fer, dans le plan de Nyquist (paramétrage en  $\log f$ ), obtenus au potentiel de corrosion, dans HCl 1 M en présence de différentes concentrations de (a) l'ATP: (o) 0, ( $\diamond$ ) 0.05, ( $\triangle$ ) 0.2, (x) 2, (+) 10 mM, et de (b) l'APDS: (o) 0, ( $\diamond$ ) 0.05, ( $\triangle$ ) 0.2, (x) 0.5, (+) 1 mM.

travail précédent.<sup>1</sup> Les essais sont réalisés à  $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ . Les deux composés organiques utilisés comme inhibiteurs sont examinés dans le domaine de concentration allant de 0.05 à 10 mM, pour l'ATP et de 0.05 à 1 mM, pour l'APDS.

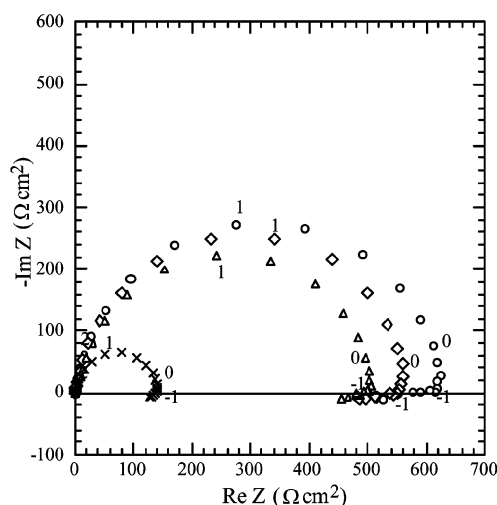
Le matériel utilisé pour les mesures de l'impédance électrochimique comporte une interface électrochimique (Solartron 1186), un analyseur de fréquence (Solartron 1250) et un ordinateur PC (HP 9826) pour l'acquisition des données. Les diagrammes d'impédance sont tracés en mode potentiostatique dans l'intervalle de fréquence 10 kHz–10 mHz, avec une perturbation sinusoïdale de 10 mV.

## Résultats et discussion

### Influence de la concentration en inhibiteur

La Fig. 1 représente les diagrammes d'impédance électrochimique du fer dans HCl 1 M seul et additionné de différentes concentrations de l'ATP [Fig. 1(a)] ou de l'APDS [Fig. 1(b)]. Le domaine de concentration étudiée sera limité aux concentrations critiques respectives des deux composés, à savoir 10 mM pour l'ATP et 1 mM pour l'APDS.

Les mesures sont effectuées au potentiel d'abandon, après une heure d'immersion dans l'électrolyte. Dans le plan de Nyquist, les diagrammes sont constitués d'une boucle capacitive principale sous forme de demi-cercle dont le centre est situé au dessous de l'axe des réels (caractéristique des électrodes solides de surface hétérogène et irrégulière).<sup>2–4</sup> Il y a également une tendance à un comportement inductif aux basses fréquences. Dans le cas de HCl 1 M, la boucle inductive est imputée à un recouvrement, presque total, de la surface par l'hydrogène adsorbé.<sup>5,6</sup> La désorption de  $\text{H}_{\text{ads}}$  ne se fait qu'à



**Fig. 2** Diagrammes d'impédance électrochimique du fer, dans le plan de Nyquist (paramétrage en  $\log f$ ) obtenus dans HCl 1 M, au potentiel de corrosion pour différents temps d'immersion: (o) 1 h, ( $\diamond$ ) 3, ( $\triangle$ ) 6, (x) 24 h.

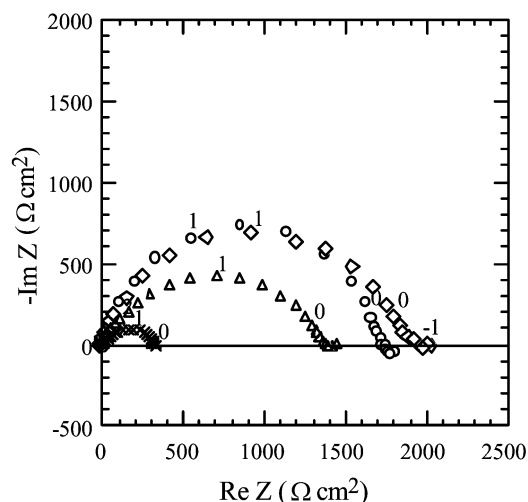
des potentiels très anodiques. La boucle capacitive hautes fréquences est généralement due au processus de relaxation de la double couche.<sup>7</sup> La valeur de la capacité ( $C_1$ ) déterminée au

**Tableau 2** Valeurs des caractéristiques de la boucle capacitive principale du diagramme d'impédance du fer, déterminées au potentiel de corrosion pour différents temps d'immersion, dans HCl 1 M en l'absence et en présence de l'ATP ou de l'APDS (Fig. 2–4)

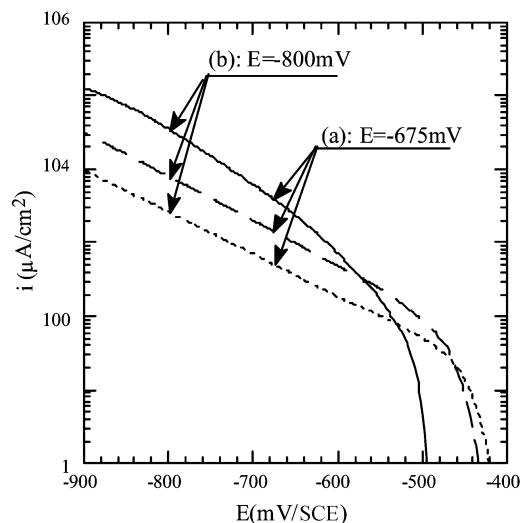
t/h	$-E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$R_1/\Omega \text{ cm}^2$	$C_1/\mu\text{F cm}^{-2}$	$f_{c1}/\text{Hz}$
<b>HCl 1 M</b>				
1	–483	637	25.1	10.0
3	–491	573	27.8	10.0
6	–498	515	30.9	10.0
24	–491	143	175.8	6.3
<b>HCl 1 M + ATP 10 mM</b>				
1	–425	1724	14.6	6.3
3	–484	1875	8.5	10.0
6	–530	1389	11.5	10.0
24	–504	320	38.4	12.9
<b>HCl 1 M + APDS 1 mM</b>				
1	–410	4077	9.8	4.0
3	–458	5766	4.4	6.3
6	–470	8689	2.9	6.3
24	–431	12 412	1.6	8.1

**Tableau 1** Valeurs des caractéristiques de la boucle capacitive principale du diagramme d'impédance du fer, déterminées au potentiel de corrosion pour différentes concentrations de l'ATP et de l'APDS (Fig. 1). Temps d'immersion: 1 h

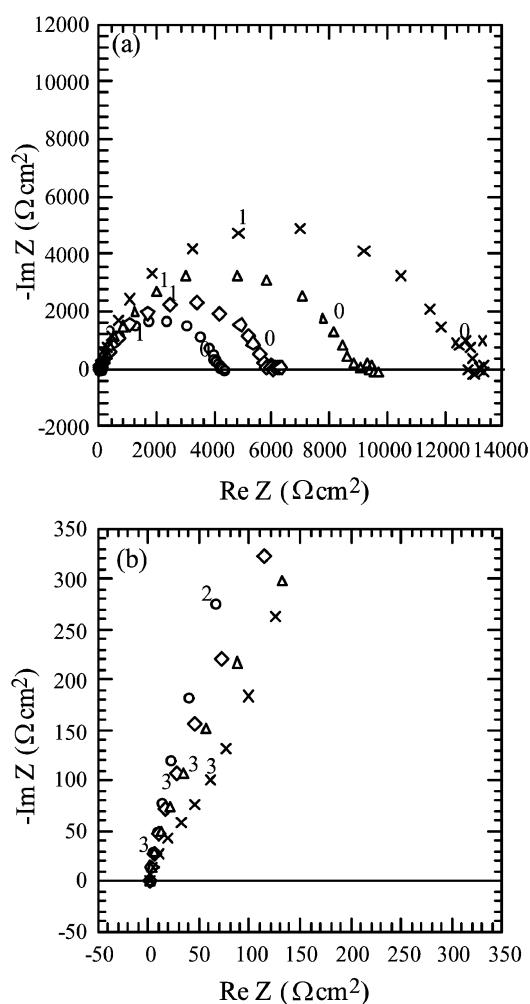
	Concentration/ mM	$E_{\text{corr}}/\text{mV}$	$R_1/\Omega \text{ cm}^2$	$C_1/\mu\text{F cm}^{-2}$	$f_{c1}/\text{Hz}$
ATP	0	–483	637	25.0	10.0
	0.05	–475	707	22.5	10.0
	0.2	–470	774	20.6	10.0
	2	–453	1065	18.3	8.2
	10	–417	1724	14.6	6.3
APDS	0.05	–465	908	21.5	8.1
	0.2	–450	1286	15.2	8.1
	0.5	–420	2466	12.5	5.2
	1	–410	4077	9.8	4.0



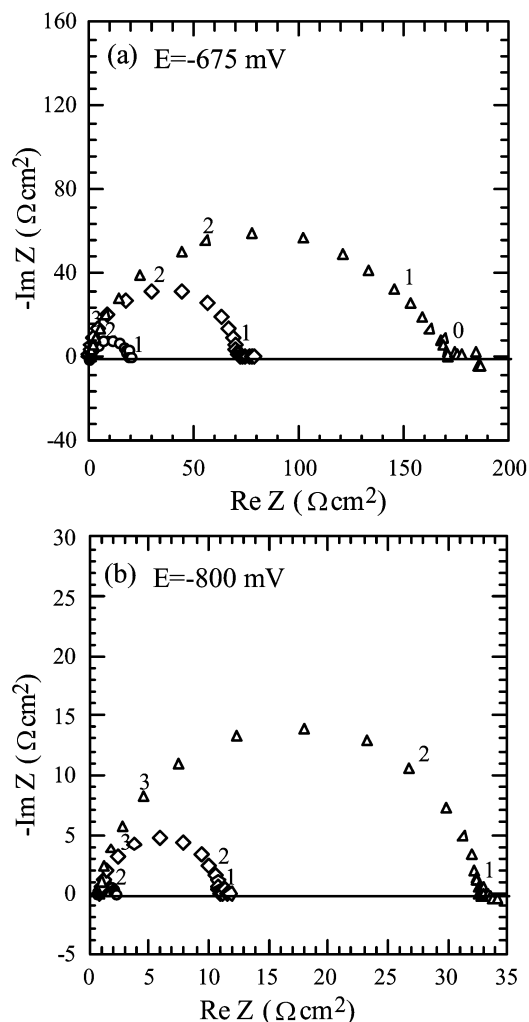
**Fig. 3** Diagrammes d'impédance électrochimique du fer, dans le plan de Nyquist (paramétrage en  $\log f$ ), obtenus au potentiel de corrosion, avec HCl 1 M + 10 mM ATP pour différents temps d'immersion: (o) 1, (◊) 3, (△) 6, (x) 24 h.



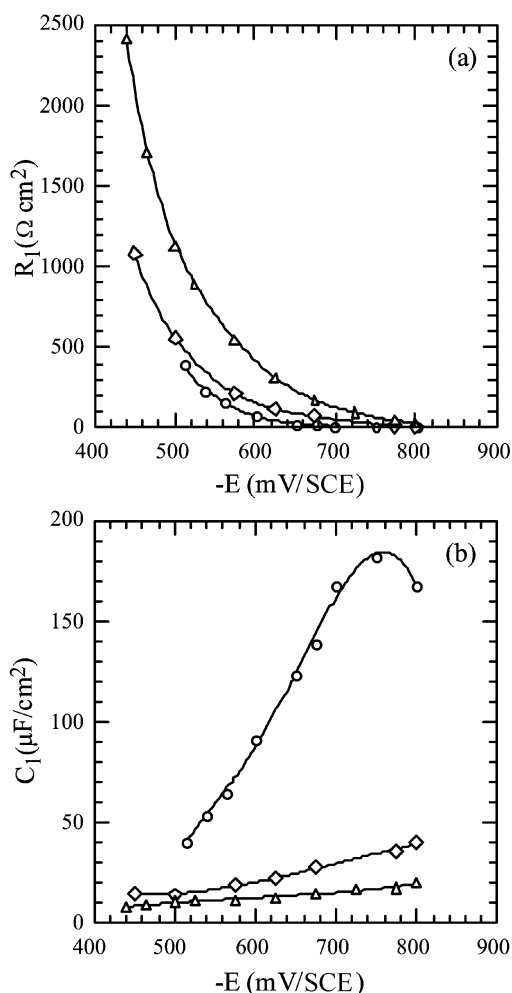
**Fig. 5** Courbes de polarisation cathodique du fer obtenues dans: HCl 1 M (—), HCl 1 M + ATP (---), et HCl 1 M + APDS (—).



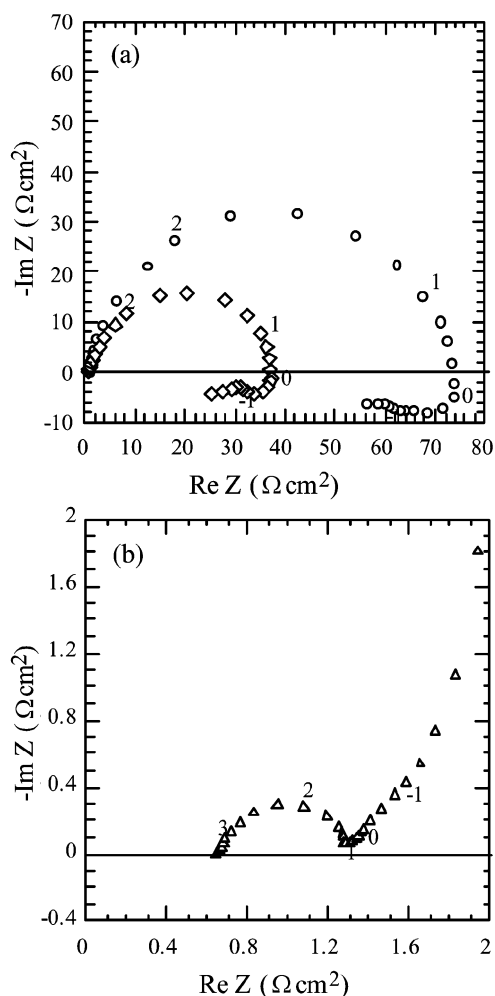
**Fig. 4** Diagrammes d'impédance électrochimique du fer, dans le plan de Nyquist (paramétrage en  $\log f$ ), obtenus au potentiel de corrosion avec HCl 1 M + 1 mM APDS pour différents temps d'immersion: (o) 1, (◊) 3, (△) 6, (x) 24 h. (a) Diagrammes globaux, (b) partie haute fréquence.



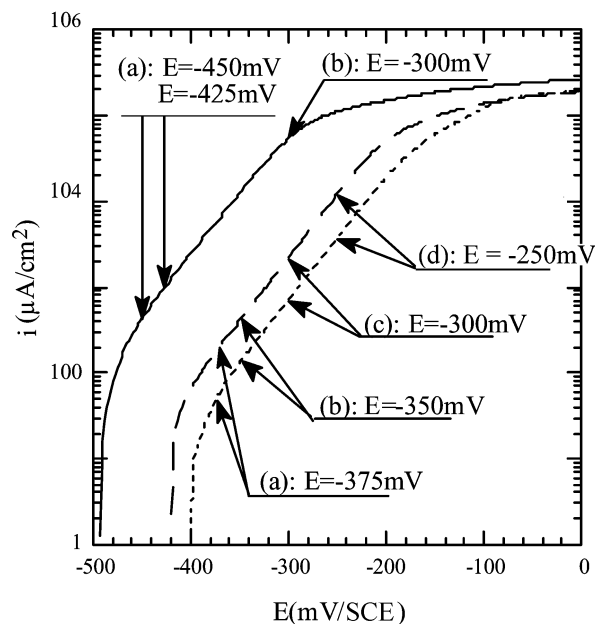
**Fig. 6** Diagrammes d'impédance électrochimique du fer, dans le plan de Nyquist (paramétrage en  $\log f$ ), obtenus dans HCl 1 M en l'absence et en présence d'ATP et d'APDS, à différents potentiels cathodiques: (a)  $E = -675$  mV, (b)  $E = -800$  mV. (o) HCl 1 M, (◊) HCl 1 M + ATP, (△) HCl 1 M + APDS.



**Fig. 7** Variation de la résistance de transfert  $R_1$  (a) et de la capacité de la double couche  $C_1$  (b) avec le potentiel de polarisation cathodique du fer dans HCl 1 M en l'absence et en présence de l'ATP ou de l'APDS. (○) HCl 1 M, (◇) HCl 1 M + ATP, (△) HCl 1 M + APDS.



**Fig. 9** Diagrammes d'impédance électrochimique du fer, dans le plan de Nyquist (paramétrage en log  $f$ ), obtenus dans HCl 1 M à différents potentiels anodiques. (○)  $E = -450$ , (◇)  $E = -425$ , (△)  $E = -300$  mV.



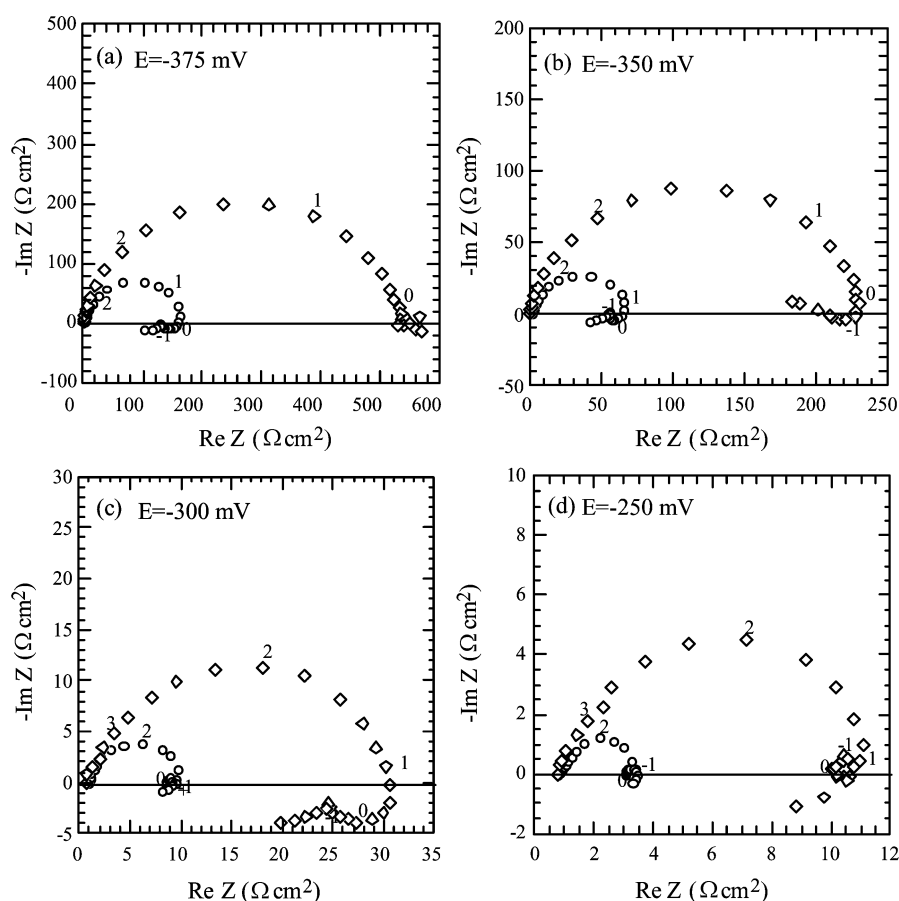
**Fig. 8** Courbes de polarisation anodique du fer obtenues dans: HCl 1 M (—), HCl 1 M + ATP (---), et HCl 1 M + APDS (—).

sommet de cette boucle peut, alors, être considérée comme étant celle de la capacité de la double couche de l'électrode. Elle est estimée par la relation:

$$C_1 = 1/(2\pi f_{c1} R_1)$$

dans laquelle  $R_1$  est le diamètre de la boucle capacitive principale et correspond à la résistance de transfert de charge.  $f_{c1}$  est la fréquence caractéristique correspondant à l'extremum de la partie imaginaire de cette boucle. Dans HCl 1 M,  $C_1$  est trouvée égale à  $25 \mu\text{F cm}^{-2}$ . Cette valeur est en accord avec celles obtenues par de nombreux auteurs.<sup>8-12</sup> L'addition de l'ATP ou de l'APDS conduit à une augmentation de la taille du spectre d'impédance. Ceci est dû à la formation d'une couche protectrice suite à l'adsorption de chaque composé à la surface du métal. Un faible décalage vers les basses fréquences est observé.

Les variations des valeurs de  $R_1$  et de  $C_1$ , avec la concentration de l'ATP et de l'APDS, sont données dans le Tableau 1. L'augmentation de la résistance de transfert  $R_1$  parallèlement à la diminution de la capacité de la double couche  $C_1$ , lorsque la concentration en inhibiteur augmente, traduit une amélioration du pouvoir protecteur de la couche adsorbée, par suite d'un plus grand taux de recouvrement de la surface.<sup>8,9,12</sup> La comparaison des valeurs de  $C_1$  et  $R_1$ , obtenues avec l'ATP et avec l'APDS, démontre que ce dernier assure un meilleur recouvrement de la surface.



**Fig. 10** Diagrammes d'impédance électrochimique du fer, dans le plan de Nyquist (paramétrage en  $\log f$ ), obtenus dans HCl 1 M en l'absence et en présence de l'ATP et de l'APDS, sous polarisation anodique. (○) HCl 1 M + ATP, (◇) HCl 1 M + APDS.

### Influence de la durée d'immersion

La Fig. 2 présente les diagrammes d'impédance électrochimique du fer, enregistrés au potentiel de corrosion, après 1, 3, 6 et 24 h d'immersion dans HCl 1 M. Le vieillissement de l'électrode dans la solution se traduit par une diminution de la taille du spectre mais ne change pas son allure. Ainsi, la surface de l'électrode se détériore progressivement, au cours du temps, ce qui provoque une augmentation de la surface active sur laquelle la dissolution se poursuit. La résistance de polarisation  $R_1$  diminue, et la capacité de la double couche  $C_1$  augmente (Tableau 2).

Les diagrammes d'impédance en présence de l'ATP et de l'APDS, réalisés après différentes durées d'immersion en utilisant la concentration critique de chaque composé; sont rassemblés dans les Fig. 3 et 4.

En présence de l'ATP (Fig. 3), la taille du spectre d'impédance électrochimique croît très légèrement lorsque le temps d'immersion passe de 1 à 3 h, puis diminue pour les plus longues durées. La partie hautes fréquences (HF) des diagrammes de Nyquist n'est pas affectée par la variation du temps d'immersion. La diminution de la résistance de polarisation  $R_1$  et l'augmentation de la capacité  $C_1$  pour la durée d'immersion 24 h (Tableau 2), traduisent la dégradation avec le temps de la couche adsorbée de l'ATP, et donc sa fragilité.

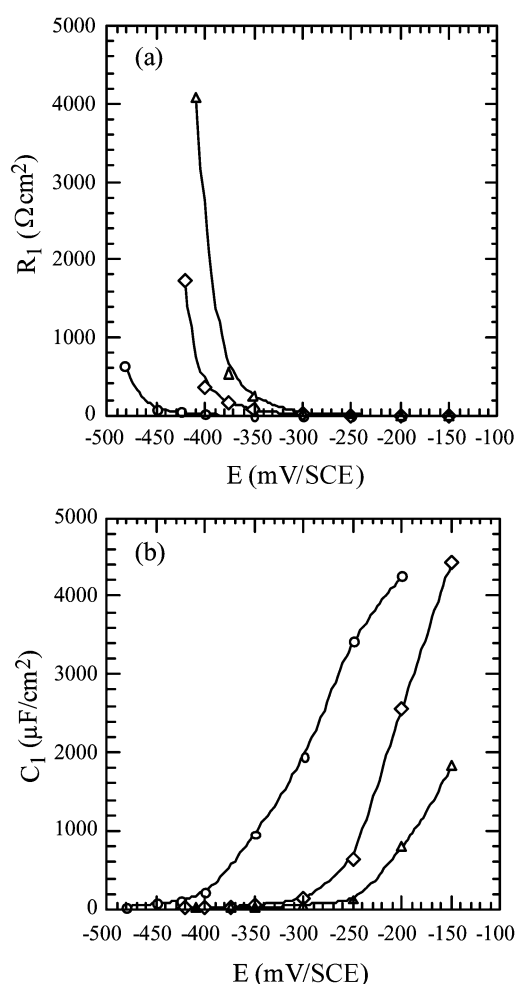
En présence de l'APDS [Fig. 4(a)], la taille du diagramme d'impédance augmente continuellement avec le temps d'immersion, et l'allure de la boucle capacitive principale reste aussi inchangée. Par contre, l'examen de la partie hautes fréquences de ces diagrammes [Fig. 4(b)], montre l'apparition d'un arc capacitif supplémentaire (boucle HF) pour la durée d'immersion de 24 heures. La résistance  $R_f$  associée à cette boucle HF est de  $226 \Omega \text{ cm}^2$  et la capacité  $C_f$  correspondante a

une valeur très faible égale à  $0.3 \mu\text{F cm}^{-2}$ . Ceci suggère que cette nouvelle boucle HF peut être attribuée à la présence d'un film, formé par l'APDS à la surface du métal; alors que la boucle principale, caractérisée par  $C_1$  et  $R_1$ , représente le processus faradique de transfert de charge qui se produit sur les sites du métal où le film protecteur fait défaut.<sup>13</sup> Dans ce cas, la résistance  $R_1$  augmente et la capacité  $C_1$  diminue continuellement avec l'augmentation de la durée d'immersion (Tableau 2), ce qui montre l'existence d'une couche fortement adsorbée. Cette couche se développe et devient plus résistive pour les durées d'immersion les plus longues.

Cette interprétation va dans le sens des résultats de Bockris et Yang,<sup>14</sup> qui ont montré que la formation d'une couche adsorbée tridimensionnelle et compacte est nécessaire pour obtenir une efficacité supérieure à 95%. L'efficacité inhibitrice de l'APDS, calculée à partir des mesures de vitesse de corrosion par dosage de  $\text{Fe}^{2+}$  en solution, est de 96% pour la durée d'immersion de 24 heures.<sup>1</sup>

### Effet d'une polarisation cathodique

Les diagrammes d'impédance électrochimique du fer dans HCl 1 M en l'absence et en présence de l'ATP (10 mM) et de l'APDS (1 mM) sont réalisés à des potentiels de plus en plus cathodiques, à partir du potentiel de corrosion. Sur la Fig. 5 sont reportées les courbes de polarisation cathodique du fer dans HCl avec et sans inhibiteurs. Sur ces courbes ne sont marqués que les points correspondant aux potentiels auxquels sont effectués les diagrammes de la Fig. 6. Ces diagrammes sont enregistrés aux potentiels  $-675 \text{ mV}$  [Fig. 6(a)] et  $-800 \text{ mV}$  [Fig. 6(b)]. On constate que, comparativement à l'ATP, la présence de l'APDS augmente nettement la dimension du



**Fig. 11** Variation de la résistance de transfert  $R_1$  (a) et de la capacité de la double couche  $C_1$  (b) avec le potentiel de polarisation anodique du fer dans HCl 1 M en l'absence et en présence de l'ATP et de l'APDS. ( $\circ$ ) HCl 1 M, ( $\diamond$ ) HCl 1 M + ATP, ( $\triangle$ ) HCl 1 M + APDS.

diagramme. Les variations de la résistance de transfert  $R_1$  et de la capacité de la double couche  $C_1$ , en fonction du potentiel cathodique, sont représentées Fig. 7. Dans HCl 1 M, l'accroissement rapide de la capacité au fur et à mesure que le potentiel diminue est dû à l'incorporation des protons  $\text{H}^+$  dans la double couche, et à leur réduction électrochimique consécutive.<sup>15-17</sup> En présence de l'ATP et de l'APDS la diminution de la capacité dans le domaine de potentiels cathodiques montre que les molécules organiques s'adsorbent à la surface de l'électrode et diminuent le nombre de sites actifs utilisés par la réaction de réduction des protons. Ainsi, l'APDS limite d'avantage que l'ATP la réaction de dégagement de l'hydrogène.

#### Effet d'une polarisation anodique

Pour des potentiels de plus en plus anodiques, les diagrammes d'impédance électrochimique du fer dans HCl 1 M seul et en présence d'inhibiteurs sont enregistrés, à partir du potentiel de corrosion. Les potentiels considérés sont signalés sur les courbes de polarisation anodique du fer (Fig. 8). La Fig. 9 montre les diagrammes d'impédance du fer polarisé à trois potentiels anodiques différents. Aux potentiels de -450 et -425 mV [Fig. 9(a)], les diagrammes de Nyquist sont constitués, en plus de la boucle capacitive principale, de deux boucles inductives attribuées généralement au phénomène de relaxation des intermédiaires adsorbés intervenant dans le

processus de dissolution.<sup>7,9,18</sup> A -300 mV [Fig. 9(b)], le diagramme fait apparaître une branche linéaire ascendante en basses fréquences caractéristique d'une impédance de Warburg. Celle-ci est caractéristique du gradient de concentration dans le processus électrochimique à l'intérieur des piqûres.<sup>19</sup> En effet, on observe simultanément, à la surface des échantillons de fer, l'existence de profondes piqûres. Dans leur étude sur l'inhibition de la corrosion du fer dans HCl par l'alcool propargylique, Pathania et Poling<sup>20</sup> ont observé le même phénomène, au voisinage de -340 mV.

En présence de l'ATP (10 mM) ou de l'APDS (1 mM), la dissolution du fer se produit suivant le même processus que dans HCl 1 M seul, mais à des potentiels plus anodiques. Ce décalage vers les potentiels positifs est, cependant, plus marqué dans le cas de l'APDS. En effet, en présence de l'APDS, le diagramme d'impédance obtenu à -375 mV [Fig. 10(a)] ne diffère pas de celui obtenu au potentiel de corrosion [Fig. 1(b)]. Ceci prouve que la couche de molécules d'inhibiteur adsorbée est stable dans ce domaine de potentiel et que ses propriétés ne sont pas altérées.<sup>9</sup> En revanche, au même potentiel, le diagramme obtenu en présence de l'ATP [Fig. 10(a)] se caractérise par l'existence des deux boucles inductives à basse fréquence. Le processus de relaxation des intermédiaires adsorbés intervenant dans le mécanisme de dissolution devient alors prédominant. Le même phénomène est observé pour l'APDS, mais à des potentiels plus positifs [Fig. 10(b) et (c)].

Il est à noter que même pour un potentiel de polarisation plus élevé (-250 mV), les diagrammes ne font pas apparaître de branche capacitive type Warburg aux basses fréquences [Fig. 10(d)]. Dans ce cas, le phénomène de diffusion (dans les piqûres) n'est donc pas aussi prononcé que dans la solution acide exempte d'inhibiteur. En effet, lors de ces essais, nous avons constaté qu'à la surface de l'électrode, le nombre et la taille des piqûres sont beaucoup plus faibles.

Les variations de  $R_1$  et  $C_1$  avec le potentiel anodique sont représentées Fig. 11. La capacité  $C_1$  croît avec le potentiel anodique en raison de l'adsorption des ions  $\text{Cl}^-$  qui activent le processus de dissolution.<sup>15-17</sup> Dans ce domaine de potentiel, la présence de l'ATP ou de l'APDS dans la solution augmente les valeurs de  $R_1$  et diminue celles de  $C_1$ . Il y aurait donc une compétition d'adsorption entre les ions  $\text{Cl}^-$ , d'une part, et les espèces organiques, d'autre part. Ces dernières s'adsorbent préférentiellement.

#### Conclusion

Les diagrammes d'impédance électrochimique de l'interface fer/HCl 1 M ont été déterminés en l'absence et en présence de l'ATP ou de l'APDS, utilisés comme inhibiteurs de corrosion. L'analyse de ces diagrammes confirme que l'adsorption des molécules organiques sur la surface du métal conduit à la formation d'une couche protectrice qui entraîne l'augmentation de la résistance de transfert de charge  $R_1$  et la diminution de la capacité de la double couche  $C_1$ . Le recouvrement de la surface croît lorsqu'on augmente la concentration de chaque inhibiteur; à même concentration il est plus important dans le cas de l'APDS que de l'ATP. Par ailleurs, le vieillissement de l'électrode dans la solution de HCl 1 M additionnée d'APDS, favorise la croissance de la couche adsorbée à la surface du métal; ceci augmente d'avantage la valeur de  $R_1$  et diminue encore celle de  $C_1$ . De même que l'apparition d'un arc capacitif supplémentaire à la partie hautes fréquences du diagramme d'impédance, pour la durée d'immersion la plus grande (24 h), laisse supposer la formation au cours du temps d'un film plus résistif à la surface du métal. En présence de l'ATP les performances inhibitrices de la couche adsorbée ont plutôt tendance à diminuer avec le temps de séjour de l'électrode dans la solution.

L'évolution de  $R_1$  et  $C_1$  en fonction du potentiel montre que le nombre de sites actifs sur lesquels a lieu la réaction de dégagement de l'hydrogène dans le domaine de potentiel cathodique ou celle de dissolution du métal dans le domaine de potentiel anodique est diminué par l'adsorption des composés étudiés. Le phénomène de piqûration, observé aux potentiels anodiques élevés, se trouve également nettement réduit en présence de l'ATP et de l'APDS dans la solution de HCl 1 M.

## Références

- 1 K. Benchekroun, F. Dalard, J. J. Rameau and A. El Ghazali, *New J. Chem.*, 2002, **26**, 153–159.
- 2 K. Juttner, *Electrochim. Acta*, 1990, **35**, 1501.
- 3 W. Scheider, *J. Phys. Chem.*, 1974, **79**, 127.
- 4 M. Schweickert, W. J. Lorenz and H. Friedburg, *J. Electrochem. Soc.*, 1980, **127**, 1693.
- 5 M. Keddam, O. R. Mattos and H. Takenouti, *J. Electrochem. Soc.*, 1981, **128**, 257.
- 6 A. Caprani, C. Deslouis, M. Keddam, P. Morel and B. Tribollet, *Electrochim. Acta*, 1977, **22**, 1231.
- 7 O. E. Barcia and O. R. Mattos, *Electrochim. Acta*, 1990, **35**, 1601.
- 8 G. Schmitt and K. Bedbur, in *Proceedings of the 9th International Congress on Metallic Corrosion*, Toronto, Canada, 1984, p. 112.
- 9 M. Bartos and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, 3428.
- 10 J. D. Damborenea and A. J. Vazquez, *Portugaliae Electrochim. Acta*, 1987, **5**, 383.
- 11 E. M. Cafferty and N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, **119**, 146.
- 12 A. Frignani, M. Tassinari, L. Meszaros and G. Trabanelli, *Corros. Sci.*, 1991, **32**, 903.
- 13 M. Duprat, M. Lafont, F. Dabosi and F. Moran, *Electrochim. Acta*, 1985, **30**, 353.
- 14 J. O'M. Bockris and B. Yang, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 2237.
- 15 W. J. Lorenz, *Corros. Sci.*, 1965, **5**, 121.
- 16 E. J. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, 1965, **112**, 124.
- 17 M. M. Gleizer, N. P. Zhuk and A. A. Mal'tseva, *Zashchita. Metallov*, 1971, **7**, 736(translation).
- 18 D. R. Macfarlane and S. I. Smedley, *J. Electrochem. Soc.*, 1986, **133**, 2240.
- 19 I. Epelboin, C. Gabrielli and M. Keddam, *Corros. Sci.*, 1975, **15**, 155.
- 20 R. S. Pathania and G. W. Poling, in *Proceedings of the 5th International Congress on Metallic Corrosion*, Tokyo, 1972, p. 532.