

Journal de la Société Ouest-Africaine de Chimie

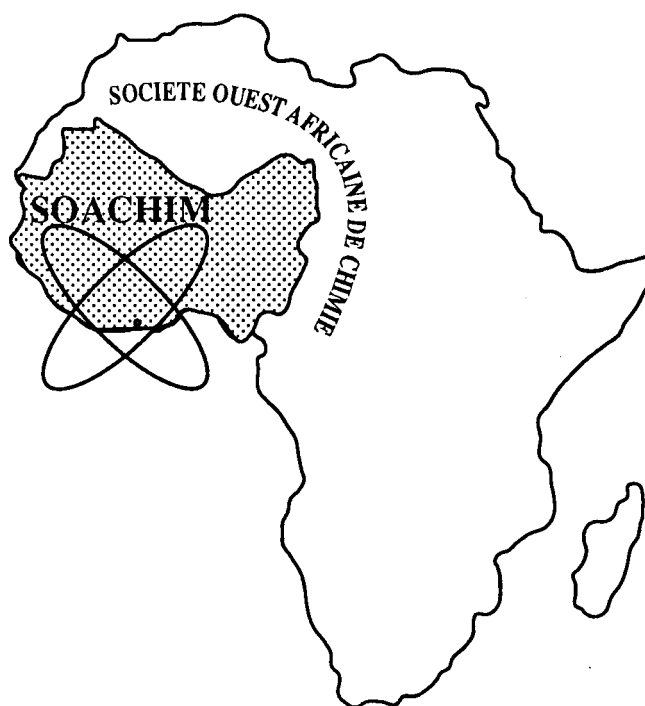
J. Soc. Ouest-Afr. Chim.

Code Chemical Abstracts : JSOCF2

Cote INIST (CNRS France) : <27680>

ISSN 0796-6687

16^{ème} Année, Décembre 2011, N° 032



Site Web: <http://www.soachim.org>

Microstructure et comportement à la corrosion aqueuse d'un laiton artistique du Burkina Faso

Tambi Ramdé¹, Boubié Guel, Lucien Bonou, Jean B. Legma

*Laboratoire de Chimie Physique et d'Electrochimie UFR-SEA ; Université de Ouagadougou 03 BP 7021
Ouagadougou 03*

(Reçu le 03 /10/2011 – Accepté après corrections le 31/12/2011)

Résumé : La microstructure d'un laiton traditionnel servant à la confection des statues a été analysée. Les analyses métallographiques et de diffraction de rayons X (DRX) ont permis d'établir que le laiton est constitué de deux phases principales. Il comporte des pores et de nombreux précipités de formes irrégulières qui se révèlent être des îlots de plomb. Le comportement à la corrosion du matériau nu et du matériau patiné a été étudié dans des conditions simulant un environnement industriel urbain : un électrolyte simulant une eau de pluie acide ayant un pH = 3. La voltamétrie cyclique, La polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique nous ont permis d'analyser le mécanisme de corrosion du laiton. Ces analyses ont été complétées par des observations au microscope électronique à balayage (MEB) et des microanalyses EDX (Energy Dispersive X-ray) sur les surfaces corrodées et les produits de corrosion. Nos investigations ont montré que la patine artisanale n'offre pas de protection efficace du matériau contre la corrosion. Le principal phénomène de corrosion qui a lieu est la dézincification. Aussi une accumulation de plomb a été observée dans les produits de corrosion.

Mots clés : *laiton, corrosion, microstructure, tests électrochimiques.*

Microstructure and aqueous corrosion behavior of an artistic brass made in Burkina Faso

Summary: The microstructure of a traditional statue brass was analysed. Metallographic and X-ray diffraction analysis showed that the alloy is mainly composed of two main phases. It presents irregularly shaped pores and precipitates which are disclosed to be lead islets. The corrosion behaviour of the bare metal and the metal coated with artistic patina were investigated under conditions simulating urban-industrial environment: a synthetic pH = 3 acidic rain. Cyclic voltammetry, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance measurements allowed us to investigate the corrosion mechanism of the brass. The electrochemical results were completed by Scanning Electronic Microscopy (MEB) and Energy Dispersive X-ray (EDX) analyzes on tested samples. Our investigations established that the artistic patina did not provide an efficient protection against corrosion. We noticed that the main corrosion phenomenon which occurred was the dezincification and a great amount of lead was also detected in the corrosion products.

Keywords: *Brass, corrosion, microstructure, electrochemical measurements.*

¹ **Auteur correspondant :** t_ramde@univ-ouaga.bf

1. Introduction

Les alliages de cuivre sont beaucoup utilisés dans divers domaines d'application très variés tels que les équipements industriels, électriques, architecturales, les objets décoratifs à valeur de patrimoine culturel [1-7]. Dans l'artisanat burkinabè, le laiton est utilisé pour la confection des statues, des statuettes et bien d'autres objets d'arts culturels. Un grand nombre de ces objets est destiné généralement à une exposition prolongée en plein air, dans les rues ou les jardins des centres urbains. De nos jours, avec la pollution atmosphérique croissante dans les villes, les pluies sont acides et les ouvrages artistiques en alliage de cuivre, exposés en plein air sont devenus plus sensibles à la corrosion. Des études précédentes ont montré que la dissolution simultanée du zinc et du cuivre dans les alliages binaires Cu-Zn est toujours précédée par une période d'attaque préférentielle du zinc [8-11]. Dans le présent travail, la microstructure et le comportement à la corrosion aqueuse d'un laiton multicomposé sont analysés. Ce laiton, d'origine artisanale, contient en plus des éléments d'alliages de base (Cu et Zn), du calcium, du carbone, du plomb dans des proportions relativement importantes. Cette étude est conduite dans le but d'établir un diagnostic de la résistance à la corrosion du matériau et de la patine artificielle. Elle constitue donc une base indispensable pour entreprendre des traitements de protection. En effet, si les traitements actuels, notamment le patinage chimique, l'emploi d'inhibiteurs comme le Benzotriazole (BTA) et ses dérivés, permettent de donner une certaine résistance à l'usure, ils sont souvent insuffisants pour enrayer une dégradation rapide du matériau [12, 13]. L'étude a porté sur deux types d'échantillon à savoir le laiton sain et le même laiton ayant subi un

traitement empirique de patinage artificielle.

1. Partie expérimentale

2.1. Le laiton

Le laiton étudié est fourni par un atelier de fabrication d'objets d'art de la ville de Ouagadougou. Sa composition chimique, déterminée par analyses ICP-OES, est donnée dans le **Tableau I**.

Les échantillons sont moulés dans la fonderie sous forme de barres cylindriques de 1 cm de diamètre et découpés à l'aide d'une tronçonneuse de précision. Les surfaces à analyser sont polies mécaniquement d'abord sur papier abrasifs SiC de grade 500, 600, 800, 1000, 1200 et elles sont ensuite finement polies sur papiers feutrés enduits de pâte diamantée de granulométrie décroissante jusqu'à 1µm. Enfin, elles sont lavées dans un bain à ultrasons, successivement à l'eau distillée et à l'acétone. Pour les analyses microstructurales, les surfaces polies sont attaquées au chlorure ferrique alcoolique pour graver les grains. La patine artificielle a été générée sur les surfaces après l'opération de polissage dans le souci de garantir une reproductibilité des mesures électrochimiques. Pour les tests électrochimiques, chaque échantillon est enrobé dans une résine époxy de façon à ne laisser au contact de l'électrolyte que la surface étudiée.

2.2. L'électrolyte

L'électrolyte, simulant une eau de pluie acide, a la composition suivante [14-16]: Acide sulfurique: 31,85 mg.dm⁻³; sulfate d'ammonium: 46,20 mg.dm⁻³; sulfate de sodium: 31,95 mg.dm⁻³; acide nitrique: 15,75 mg.dm⁻³; nitrate de sodium: 21,25 mg.dm⁻³; chlorure de sodium: 84,85 mg.dm⁻³. Le pH de l'électrolyte a été ajusté à 3 par ajout d'une solution concentrée de soude. Tous les produits utilisés sont de puretés analytiques fournis par Merck.

Tableau I : Composition chimique élémentaire du laiton

Eléments	Cu	Zn	C	Pb	Sn	Si	Ca	Al	Fe
% masse	50,25	29,49	8,73	2,63	1,95	1,10	7,37	0,47	0,35

2.3. Mesures électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un montage classique à trois électrodes dont l'électrode de travail constituée de l'échantillon à analyser, la contre électrode en platine et l'électrode de référence de type Ag/AgCl. Toute valeur de potentiel est donnée par rapport à cette référence. Ces électrodes sont reliées à un potentiostat/galvanostat 1280B de Solartron piloté par un micro-ordinateur. Les courbes de polarisation potentiodynamique ont été tracées en effectuant un balayage depuis les potentiels cathodiques, 500 mV avant le potentiel d'abandon, vers les potentiels anodiques. Les vitesses de balayage ont été fixées à 2 mV/s pour l'enregistrement des courbes de polarisation potentiodynamique et à 10 mV/s pour la voltamétrie cyclique. L'enregistrement des spectres d'impédance électrochimique a été réalisé au potentiel d'abandon avec une tension excitatrice sinusoïdale de 10 mV. Toutes ces mesures ont été réalisées à la température 28 ± 1 °C.

3. Résultats et discussion

3.1. Analyse de la microstructure du laiton

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) sur des coupes polies des deux types

d'échantillons ont montré que ces matériaux sont dans un état final recuit caractérisés par la présence de grosses macles thermiques. Les analyses locales EDX des surfaces polies attaquées au chlorure ferrique ont mis en évidence deux phases principales : une phase α , plus riche en cuivre ($\text{Cu/Zn} \approx 2,2$) qui apparaît plus sombre et une phase β qui apparaît sous forme de macles claires avec un rapport ($\text{Cu/Zn} \approx 1,6$) (**figure 1a**).

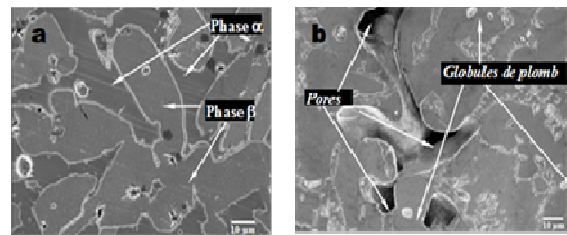


Figure 1 : Observations au MEB : (a) micrographie de la surface après attaque au chlorure ferrique, (b) pore

Les surfaces observées (**figure 1b**) présentent aussi de nombreux nodules globulaires de plomb du fait de la faible solubilité du plomb dans le cuivre, des pores qui résultent de l'échappement des gaz lors de la coulée du métal [17]. La nature diphasée du matériau a été confirmée par des analyses DRX. Un spectre caractéristique du cœur de l'échantillon est présenté sur la **figure 2**.

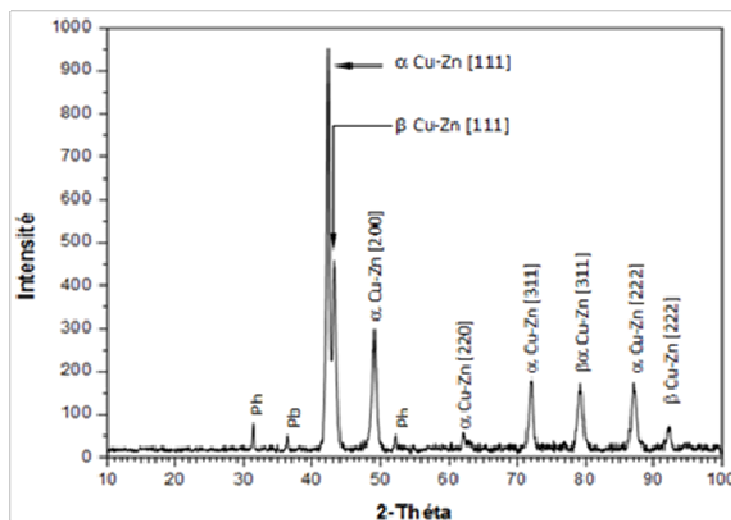


Figure 2 : Spectre de diffraction de rayon X de l'alliage Cu-Zn

3.2. Voltamétrie cyclique

Les balayages ont été réalisés depuis un potentiel cathodique de -1,5 V vers un potentiel d'inversion anodique de 0,5 V. Le voltamogramme de l'échantillon non patiné (**figure 3a**) a été limité au domaine de potentiel de -1,5 V à 0,3 V pour une meilleure lisibilité des phénomènes. La **figure 3b** présente les voltamogrammes de l'échantillon patiné, enregistrés aux deuxième et dixième cycles. Le voltamogramme correspondant au laiton non patiné présente deux pics anodiques.

Le premier pic A_1 , très réduit qui apparaît autour de -1,06 V correspond à la formation de ZnO. Le deuxième pic anodique A_2 vers -0,22 V est associé à la formation des espèces Cu(I), notamment Cu_2O . Dans le sens de balayage cathodique, on observe quatre pics de réduction. Le premier pic cathodique C_1 apparaît autour de -0,1 V est associé à la réduction des espèces Cu(II), le pic C_2 vers -0,49 V est attribué à la réduction d'espèces Cu(I) solides, C_3 autour de -0,65 V est relatif à la réduction d'espèces Cu(I)

solubles et C_4 entre -1,2 et 1,4 V est relatif à la réduction de ZnO [3, 18-20]. Le voltamogramme de l'échantillon patiné enregistré au deuxième cycle, **figure 3b**, indique une relative passivité du matériau. Cependant, cette passivité se rompt assez rapidement et on observe clairement à partir du dixième cycle un pic cathodique autour de -0,11 V relative à la réduction d'espèces Cu(II) probablement CuO. Les pics d'oxydation et de réduction du zinc ne sont plus observés, ce qui indique que le traitement de patinage a considérablement appauvri la surface du laiton en zinc.

3.3. Tests de polarisation potentiodynamique

La **figure 4** présente les courbes de polarisation potentiodynamique des deux matériaux dans des conditions simulant une eau de pluie acide de pH = 3. La courbe en trait plein représente la courbe de polarisation de l'échantillon non patiné et la courbe en pointillés correspond à l'échantillon ayant subi un traitement chimique en vue de générer une patine artistique à sa surface.

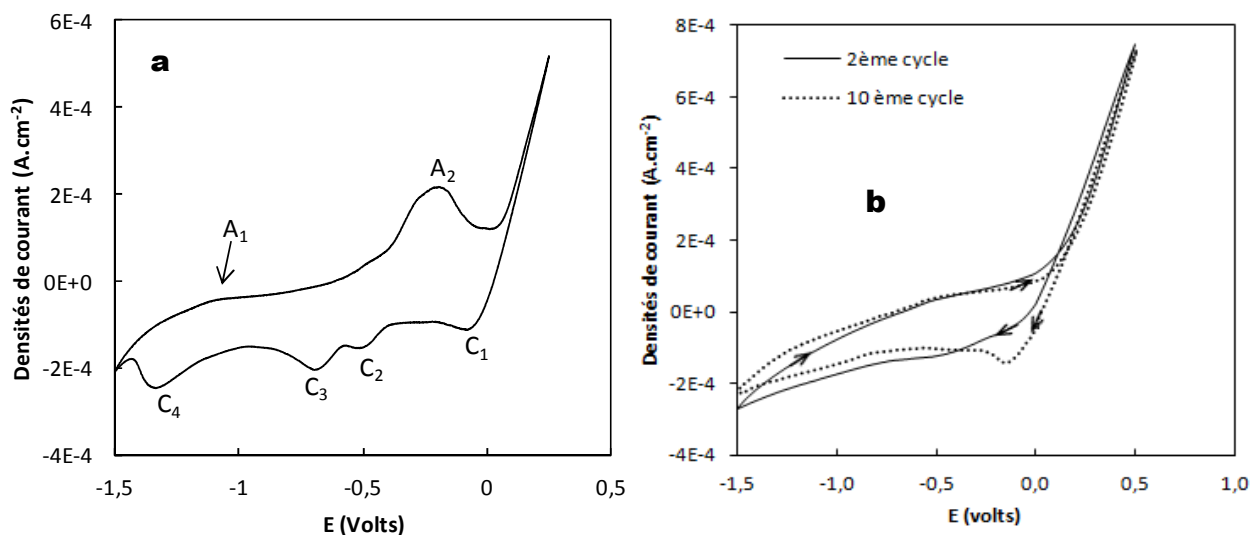


Figure 3 : a - voltamogramme cyclique $i = f(E)$ du laiton non patiné enregistré au deuxième cycle dans l'eau de pluie synthétique à pH = 3, T = 28±1 °C

b - voltamogrammes cyclique $i = f(E)$ du laiton patiné, enregistrés aux deuxième et dixième cycles dans l'eau de pluie synthétique à pH = 3, T = 28±1 °C

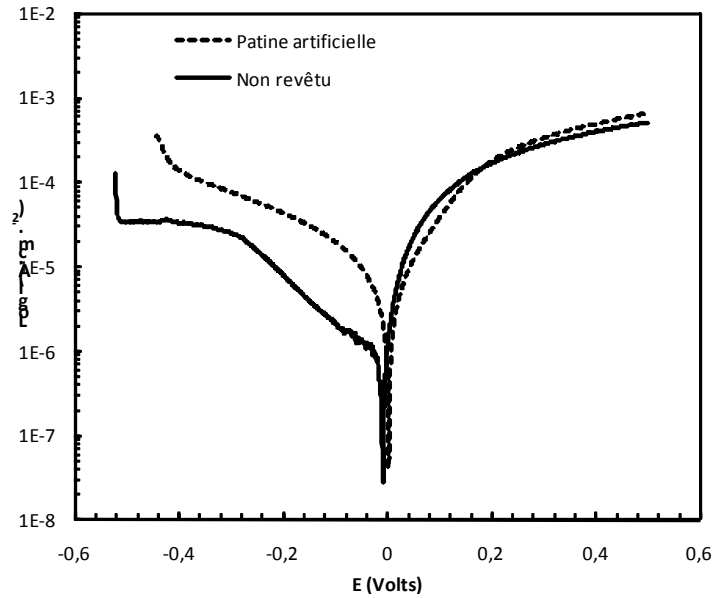


Figure 4 : Courbes de polarisation $\text{Log } I = f(E)$ des échantillons, patiné et non patiné, dans l'eau de pluie synthétique à $\text{pH} = 3$, $T = 28 \pm 1$ °C

Le potentiel de corrosion de l'échantillon patiné (3,44 mV) est légèrement déplacé vers des valeurs plus nobles par rapport au potentiel de corrosion de l'échantillon non patiné (-16, 8 mV). En considérant la réaction d'oxydation du cuivre selon l'équation [21] :



Le potentiel d'oxydation de cette réaction est donné par la relation :

$$E_{\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}} = +0,471 - 0,059\text{pH} \text{ (V, ENH)} \quad (2)$$

Selon l'équation (2) le potentiel d'oxydation du cuivre qui est d'environ 86 mV (0,294 V/ENH) est proche du potentiel de corrosion de l'échantillon patiné. Ce résultat confirme bien l'appauvrissement de la surface du matériau traité en zinc. Les densités de courants cathodiques sont élevées pour l'échantillon patiné ($9,5 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$) alors que l'alliage sain ne

présente que des densités de courant cathodiques de l'ordre de $3,5 \times 10^{-5} \text{ A.cm}^{-2}$. Les grandes valeurs des densités de courant cathodique observées sur la courbe de l'échantillon patiné traduisent une grande réactivité de ce matériau dans ce domaine de potentiel. Ceci pourrait être expliqué par le fait que le film présent à la surface a une résistance électronique plus faible due à la présence en forte proportion d'éléments comme le zinc, le manganèse ou le plomb qui catalyse la réaction de réduction de l'oxygène ou alors que la couche de patine est très poreuse. La différence de comportement est minimale au niveau des branches anodiques. Les plateaux de passivité sont observés avec des densités de courants anodiques de l'ordre de $4,5 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$ pour l'échantillon patiné et de $3,8 \times 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$ pour le matériau nu. Les paramètres électrochimiques dérivant de ces courbes sont résumés dans le **Tableau II**.

Tableau II : Paramètres électrochimiques obtenus par extrapolation autour du potentiel d'abandon

	β_a	β_c	I_{corr}	E_{corr}
Echantillon Patiné	81,2	116,4	$3,4 \times 10^{-6}$	3,44 mV
Non Revêtu	44,85	226,53	$9,3 \times 10^{-7}$	-16, 8 mV

Au regard de ces résultats, cette patine artistique semble ne pas présenter des propriétés inhibitrices de la corrosion du laiton. Au contraire, le traitement de patinage semble rendre le matériau plus sensible à la corrosion, soit parce que la couche de patine n'est pas compact, soit parce que le traitement enrichit la surface en éléments active sa réactivité.

3.4. Résultats des mesures d'impédance électrochimique

La **figure 5** présente les diagrammes d'impédance dans le plan de Nyquist des deux échantillons aux potentiels d'abandon après 30 minutes d'immersion.

Le diagramme correspondant à la surface polie présente une seule boucle, typique à un processus impliquant une seule réaction prépondérante de transfert de charge [22]. Le diagramme d'impédance correspondant à l'échantillon recouvert de patine artistique présente deux constantes de temps, qui apparaissent sous formes de deux boucles mal séparées. La première constante de temps dans le domaine des hautes fréquences (HF) caractérise la couche de patine et la seconde constante

dans le domaine des basses fréquences (BF) est la réponse du métal [23-25]. Les formes légèrement aplaties des demi boucles sont des déphasages par rapport à l'axe des réelles qui s'expliquent par les inhomogénéités de la surface. Ces déphasages sont généralement représentés par un élément à phase constante (CPE) donné par l'équation (3) [26-29]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{C} (j\omega)^{-\alpha} \quad (3)$$

Z_{CPE} = l'impédance de l'élément à phase constante, C est la capacité, j est un nombre complexe, ω est la pulsation, α est le coefficient de déphasage tel que $0 \leq \alpha \leq 1$. La CPE est une capacité lorsque $\alpha = 1$, une résistance pure lorsque $\alpha = 0$ et un élément de Warburg pour $\alpha = 0,5$. L'exploitation des diagrammes d'impédance électrochimique nécessite des modélisations des interfaces métal-électrolyte à l'aide de circuits électriques équivalents. Le circuit électrique équivalent convenable donne alors la même réponse que le système étudié et permet une approche réelle du phénomène étudié.

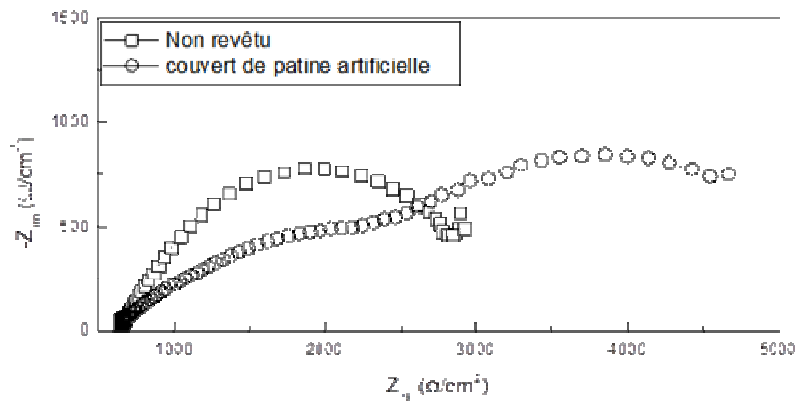


Figure 5 : Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist des deux échantillons dans l'eau de pluie synthétique à pH = 3, T = 28±1°C. Z_{re} = impédance réelle, Z_{im} = impédance imaginaire.

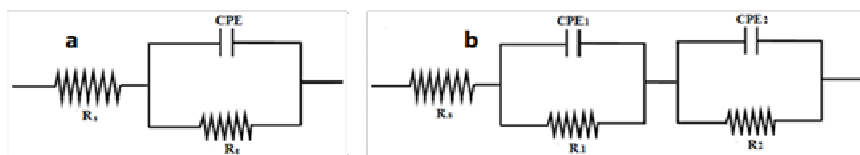


Figure 6 : circuits électriques équivalents des différentes interfaces. (a) - circuit électrique équivalent modèle dans le cas de l'échantillon non revêtu : R_s = résistance de l'électrolyte ; R_t = résistance de transfert de charge ; CPE = élément à phase constante. (b) - Circuit modèle pour l'échantillon patiné : (R_1 , CPE_1) caractérise la couche externe de patine, (R_2 , CPE_2) caractérise l'interface métal/oxyde.

Dans cette étude, l'interface métal-électrolyte dans le cas de l'échantillon non revêtu a été modélisée par le circuit électrique équivalent de la **figure 6a** et celle de l'échantillon patiné est modélisée par le circuit électrique équivalent de la **figure 6b**. Les paramètres obtenus des modélisations des circuits électriques équivalents sont indiqués dans le **Tableau III**. Ces résultats montrent que le laiton non revêtu présente une résistance de transfert de charge plus grande que celles du laiton patiné (R_t est supérieure R_1 et à R_2), une capacité à l'interface métal/électrolyte plus faible par rapport aux capacités des interfaces patine/électrolyte et métal/patine dans le cas de l'échantillon patiné. Cela traduit la formation d'oxydes plus compacts et plus adhérents sur le métal non revêtu ^[25].

Les mesures d'impédance pour de longues durées d'immersion dans l'électrolyte de l'échantillon patiné a permis d'appréhender le comportement de la patine artistique en fonction du temps. Les diagrammes d'impédance correspondants sont présentés sur la **figure 7**. On observe, avec l'augmentation de la durée d'immersion, une diminution du diamètre de la demi-boucle caractéristique de la couche de patine, situé dans le domaine HF, liée à la destruction progressive de la patine. A l'inverse, on observe nettement une augmentation du diamètre de la boucle dans le domaine BF. Ce résultat pourrait être corrélé à la formation et au développement d'un film d'oxydes qui semble avoir de meilleures propriétés protectrices par rapport à la patine initiale.

Tableau III : Paramètres électrochimiques obtenu à partir des diagrammes d'impédance

Laiton Non revêtu	R_s (k Ω .cm ⁻²)	R_t (k Ω .cm ⁻²)	C (F.cm ⁻²)	α			
	0,67	6,98	$1,3 \times 10^{-5}$	0,67			
Laiton patiné	R_s (k Ω .cm ⁻²)	R_1 (k Ω .cm ⁻²)	C_1 (F.cm ⁻²)	α_1	R_2 (k Ω .cm ⁻²)	C_2 (F.cm ⁻²)	α_2
	0,61	1,6	$5,6 \times 10^{-5}$	0,56	3,55	$6,7 \times 10^{-4}$	0,6

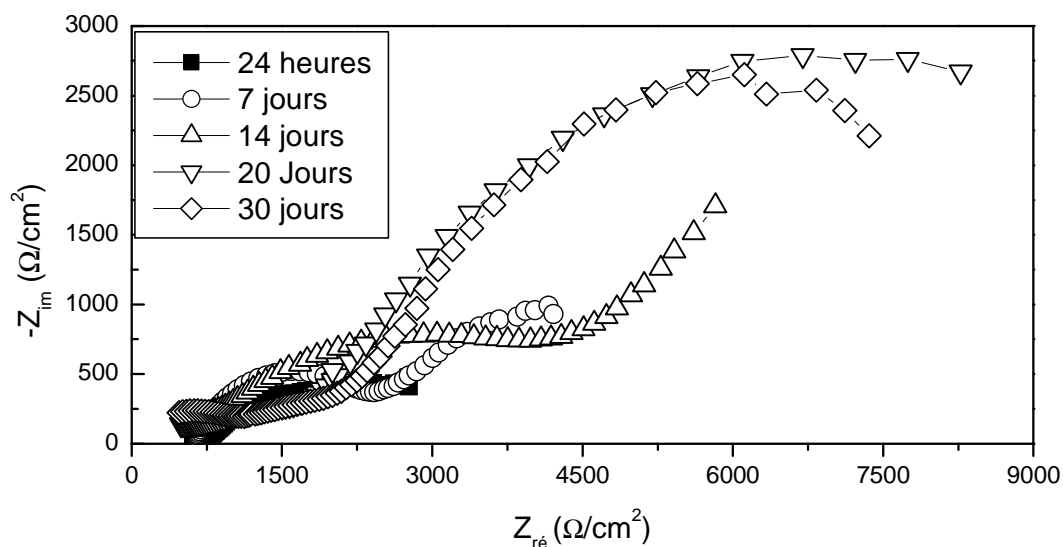


Figure 7 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de l'échantillon patiné suivant des temps d'immersion prolongés dans l'eau de pluie synthétique à pH = 3.

3.5. Analyses des surfaces testées.

Après chacun des tests de polarisation potentiodynamique, les surfaces testées ont été examinées au microscope électronique à balayage (MEB) et la composition des produits de corrosion a été analysée par microanalyse locale EDX. Les observations microscopiques montrent que l'échantillon non revêtu et l'échantillon patiné subissent des processus de corrosion nettement différents. Le matériau non revêtu subit une corrosion au niveau des joints de grains et il se forme des dépôts en forme de fleur, constitués essentiellement de plomb, au cœur des grains (figure 8a). Les spectres d'analyses EDX de différentes zones de la surface testée sont présentés sur les figures 8b et 8c. Les rapports massiques Cu/Zn sur les zones du type b varient entre 2,3 et 4,51. La surface testée apparaît donc enrichie en cuivre par rapport à la surface de l'alliage sain. Ce résultat est en accord ceux des études antérieures sur les alliages Cuivre-

Zinc, qui ont montré que la corrosion de ces types d'alliages se traduit d'abord par une dissolution sélective du zinc, entraînant la formation d'une couche spongieuse riche en cuivre [8-11]. Le rapport Cu/Zn dans l'alliage sain étant de l'ordre de 1,7, on peut estimer qu'entre 3 à 6 atomes de zinc sur 10 initialement présents sont emportés par l'action corrosive.

La figure 9a est une micrographie de la surface patinée après le test de polarisation. Elle apparaît dentelée et non compacte. La surface corrodée présente deux types de zones nettement distinctes.

Les zones claires, d'aspect spongieux sont formées de cristaux lamellaires très riches en plomb (figure 9b). Ces zones, réparties de façon aléatoire à la surface, semblent correspondre aux globules de plomb d'aspect amorphe, initialement présents sous la patine et qui ont été mises à nus par l'altération de la patine durant la polarisation.

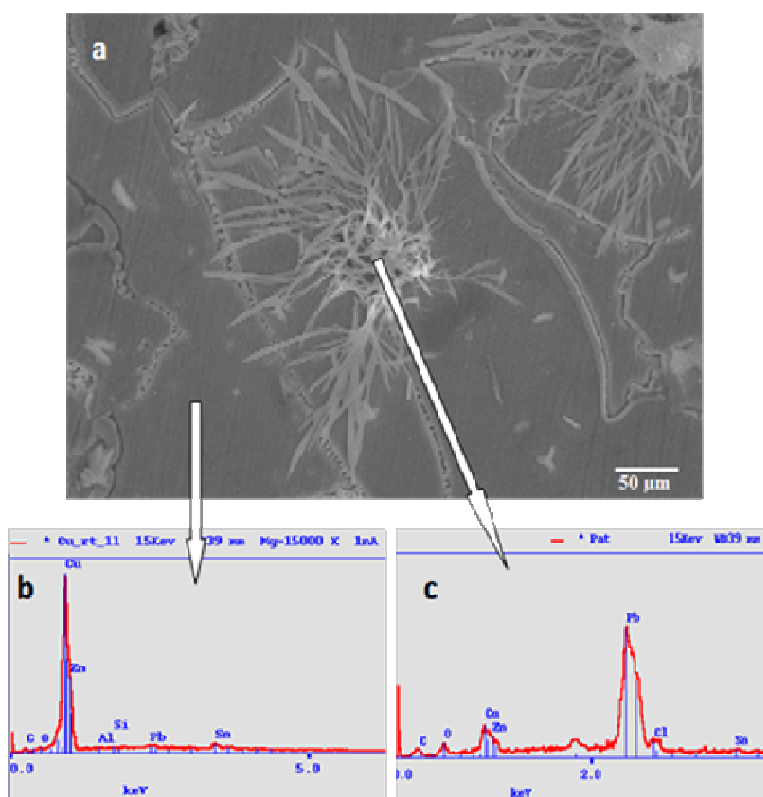


Figure 8 : (a) micrographie MEB de l'échantillon non revêtu. (b) spectre EDX du cœur de grain, (c) spectre EDX des dépôts en forme de fleur

De telles cristallites ont déjà été décrites dans les produits de corrosion d'alliages de cuivre contenant du plomb [29] et identifiées comme étant du carbonate de plomb $Pb_3(OH)_2(CO_3)_2$ [30]. Les zones sombres sont les parties non altérées de la patine initiale. La présence des éléments K,

Mn et les fortes proportions du carbone et de l'oxygène sur ces zones (**figure 8c**) sont imputables à l'opération de patinage.

Les rapports massiques moyens du cuivre par rapport aux éléments Zn et Pb avant et après les tests de polarisation sont résumés dans les **figures 10a et 10b**.

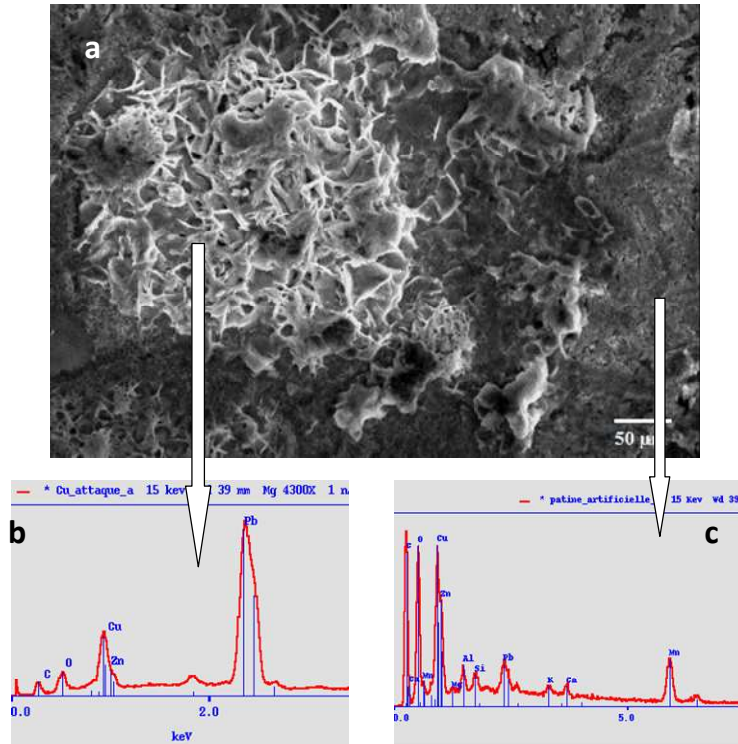


Figure 9 : (a) Micrographie MEB de la surface patinée après le test de polarisation ; (b) spectre EDX de la zone claire ; (c) spectre EDX de la zone sombre

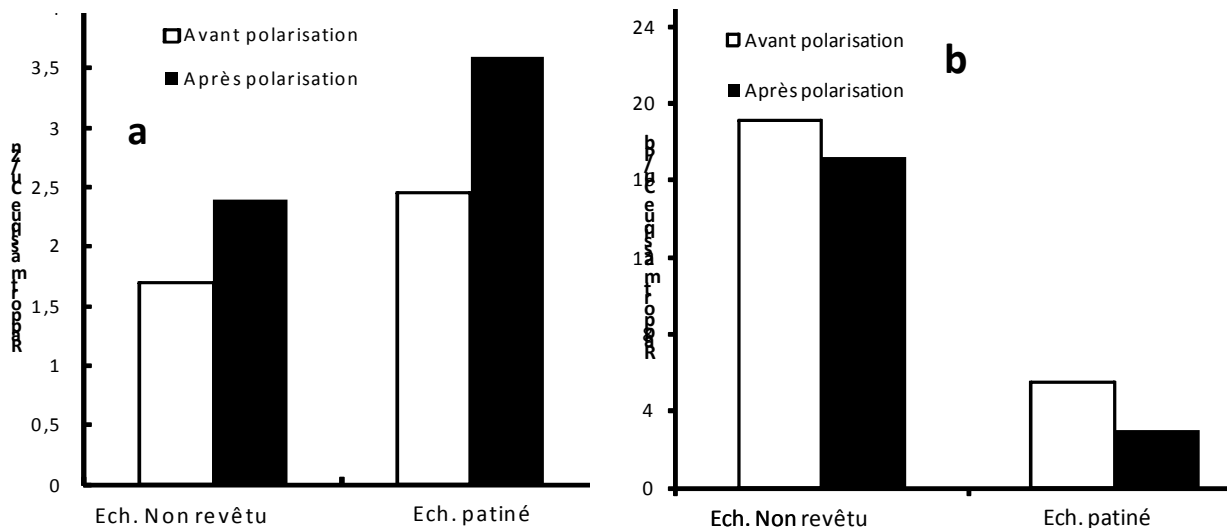


Figure 10 : a - Rapport massique moyen Cu/Zn à la surface des échantillons avant et après les tests de polarisation
 b - Rapport massique moyen Cu/Pb à la surface des échantillons avant et après les tests de polarisation

Pour l'ensemble des surfaces analysées, on observe une diminution des rapports Cu/Pb après les tests de polarisation, donc un enrichissement de la surface en plomb. L'augmentation du rapport massique Cu/Zn observée sur les surfaces après les tests de polarisation potentiodynamique traduit nettement une dissolution sélective du zinc.

4. Conclusion

Les techniques de microscopie électronique à balayage (MEB) associées à une microanalyse élémentaire en dispersion d'énergie de rayons X (EDX) ont permis de déterminer la microstructure d'un laiton local du Burkina Faso. Ces analyses ont montré que le laiton est diphasé et contient le plomb sous forme de globules. Les mécanismes de corrosion du laiton sain et du laiton patiné ont été étudiés par des techniques d'analyses électrochimiques, dans un électrolyte à pH = 3 simulant une eau de pluie acide. Les tests de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique ont donné des résultats cohérents et ont montré que les matériaux testés sont très sensibles à la corrosion dans le milieu considéré. La dégradation du matériau sain ainsi que du matériau patiné se traduit d'abord par une dissolution sélective du zinc, puis du plomb. Les analyses ont montré que laiton patiné est beaucoup plus sensible à la corrosion que le matériau sain. Ce résultat pourrait traduire deux faits : la patine artistique est perméable à l'électrolyte et/ou l'opération de patinage active la surface. Les observations MEB ont montré que le matériau non revêtu subit une corrosion intergranulaire avec la formation sur la surface des grains des produits de corrosion riche en plomb. La surface patinée présente après le test de polarisation de nombreuses zones dénudées spongieuses qui pourraient être du carbonate de plomb. Une immersion prolongée de laiton dans l'eau synthétique à pH = 3 favorise le développement d'une couche de produit de

corrosion qui ralentit la vitesse de corrosion. La patine artificielle se dégrade très vite pour les tests d'immersion prolongée au potentiel d'abandon. En moins de 20 jours, elle est presque totalement détruite et le laiton se corrode au contact de l'électrolyte.

Remerciements

Les auteurs remercient très sincèrement la Commission Universitaire pour le Développement (CUD) pour le soutien financier. Ils sont tout aussi reconnaissants au Professeur Marie Paule DELPLANCKE et aux chercheurs du service Matières et Matériaux, Faculté des Sciences Appliquées – ULB, Belgique.

Bibliographie

- [1] Valcarce M. B, De Sanchez S. R, Vasquez M.; *J. Mater. Sci.* (2006) 41, 1999–2007
- [2] Gamal A., El-Mahdy; *Journal of Applied Electrochemistry* (2005) 35, 347–353
- [3] Kabasakaloglu M., Kiyak T., Sendil O., Asan A.; *Applied Surface Science* (2002) 193 167–174
- [4] Rohatgi P.K., Nath D., Kim J.K., Agrawal A.N. *Corrosion Science* (2000) 42, 1553-1571
- [5] Kim B.S., Piao T., Hoier S. N. and Park S.M.; *Corrosion Science* (1995) 37, 557-570.
- [6] Gerengi H., Darowicki K., Bereket G., Slepiski P., *Corrosion Science* (2009) 51, 2573–2579
- [7] Bastidas J.M., Pinilla P., Cano E., Polo J.L., Miguel S., *Corrosion Science* (2003) 45, 427–449
- [8] Campanella L., Colacicchi O., Ferretti M., Plattner S.H., *Corrosion Science* (2009) 51, 2183–2191
- [9] Gad-Allah A. G., Abou-Romia M. M., Badawy M. W., Rehan H. H., *Journal of*

Applied Electrochemistry (1991) 21, 829-836

[10] Kleber C., Schreiner M., Corrosion Science 45 (2003) 45, 2851–2866

[11] Herting G., Goidanich S., Wallinder I. O., Leygraf C., Environ. Monit. Assess (2008) 144, 455–461

[12] Kertit S., Es-Soufi H., Hammouti B., Benkaddour M.; J. Chim. Phys. (1998), 95. 2070-2082

[13] Laguzzi G., Luvidi L., Surface & Coatings Technology, (2010) 204, 2442–2446

[14] Chiavari C., Colledan A., Frignani A., Brunoro G., Materials Chemistry and Physics (2006) 95, 252–259

[15] Brunoro G., Frignan A., Colledan A., Chiavari C. Corrosion Science (2003) 45, 2219 –2231

[16] Lyon S.B. Lyon, Scantlebury J.D., Johnson J.B., Cyclic cabinet corrosion testing, in: G.S. Haynes Edition, 1995.

[17] Scott D.A., Metallography and microstructure of ancient and historic metals, Proceedings of a Symposium Organized by the J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, Dinah Berland Edition 2007, Singapore

[18] Ismail K. M., El-Egamy S. Abdelfatah S, M. Journal of Applied Electrochemistry (2001) 31, 663-670.

[19] Karpagavalli R., Balasubramaniam R., Corrosion Science (2007) 49, 963–979

[20] Souissi N., Bousselmi L., Khosrof S., Triki E.; Materials and Corrosion (2004) 55, 284-291

[21] Pourbaix M. in: Alas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions, Pergamon Press, Oxford (1996).

[22] Gray J.J., Orme C.A. Electrochimica Acta (2007) 52, 2370–2375

[23] Huang Q. A., Hui R., Wang B., Zhang J., Electrochimica Acta (2007) 52, 8144–8164

[24] Huang Y., Shih H., Daugherty J., Mansfeld F., Corrosion Science (2009) 51, 2493–2501

[25] Rosalbino F., Angelini E., Zanicchi G., Carlini R., Marazza R., Electrochimica Acta (2009) 54, 7231–7235

[26] Liu S., Xu N., Duan J., Zeng Z., Feng Z., Xiao R., Corrosion Science (2009) 51, 1356–1363

[27] Satapathy A.K., Gunasekaran G., Sahoo S.C., Amit K., Rodrigues P.V., Corrosion Science (2009) 51, 2848–2856

[28] Amin M. A., Khaled K.F., Mohsen Q., Arida H.A., Corrosion Science (2010) 52, 1684–1695

[29] Korshin G. V., Ferguson J. F., Lancaster A. N., Corrosion Science (2000) 42, 53-66

[30] Korshin G.V., Ferguson J.F., Lancaster A.N. Wu H., Corrosion and Metal Release from Lead-Containing Materials: Influence of Natural Organic Matter and Corrosion Mitigation, AWWA Research Foundation and American Water Works Association, 1997.

[31] Gopi D., Govindaraju K.M., Collins Arun Prakash V., Angeline Sakila D.M., Kavitha L. Corrosion Science (2009) 51, 2259–2265

