Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière

par

G. DAUFIN* et J. TALBOT**

(avec la collaboration technique de Mme BELLIER-ROBLOT)

DEUXIÈME PARTIE

ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CHLORURE DE SODIUM, DE LA TEMPERATURE ET DE L'AGITATION DE SOLUTIONS DILUEES DE CHLORURE DE SODIUM SUR LA RESISTANCE A LA CORROSION PAR PIQUES D'UN ACIER INOXYDABLE DU TYPE 18 p. 100 Cr — 10 p. 100 Ni

Introduction

L'utilisation des aciers inoxydables du type 18 p. 100 Cr - 10 p. 100 Ni s'est généralisée depuis une dizaine d'années dans l'industrie laitière et l'expérience montre qu'en dépit d'un prix relativement élevé, ils sont les alliages les plus indiqués pour la fabrication du matériel laitier. Malheureusement, comme tous les alliages passivables, ils sont sensibles à la corrosion par piqûres en présence de solutions contenant des halogènes ou leurs ions (Cl_2 , I_2 , Cl^- , ClO^- , ...). De telles solutions sont fréquemment employées dans l'industrie laitière : eaux de rinçage (50 à 600 mg/l Cl^-), solutions de désinfections chlorées (50 à 1 000 mg/l Cl^-) ou iodées (20 à 200 mg/l I^-), saumures (200 g/l Cl^-), lactosérums d'origines diverses obtenus avant ou après concentration (1 à 30 g/l Cl^-), etc.

Le très grand nombre de cas particuliers de corrosion par piqûres rencontré dans l'industrie nous a incité à étudier cette forme de corrosion afin de mieux en connaître les mécanismes et de pouvoir trouver des solutions applicables à l'industrie laitière.

* Laboratoire de Recherche de Technologie Laitière I.N.R.A., Rennes.

** Professeur à l'E.N.S.-Chimie de Paris et à l'Université Paris VI.

La plupart des solutions susceptibles d'engendrer des piqûres sur du matériel laitier sont diluées (concentration en ions chlore inférieure à 1 g/l). Il nous a donc paru intéressant, dans ce travail, d'étudier, pour un domaine de concentration allant de 50 à 1 000 mg/l de NaCl, l'influence de certains facteurs relatifs au milieu corrosif (température, agitation de la solution) dont l'action est bien connue en milieux plus concentrés (en particulier 30 g/l qui est la concentration en NaCl de l'eau de mer).

Définition du potentiel de piqûres

Les facteurs électrochimiques sont d'une importance essentielle dans la corrosion par piqûres. Elle ne peut en effet prendre naissance que si les trois conditions suivantes sont réunies :

— existence en solution d'un corps capable de détériorer localement l'état passif du métal par une réaction de dissolution anodique dont le siège est la piqûre :

— existence d'un oxydant qui absorbe les électrons libérés par la réaction [1] selon la réaction de réduction cathodique :

— La tension d'oxydo-réduction de l'espèce oxydante doit être suffisante pour porter le métal à une tension telle que la dissolution anodique [1] puisse avoir lieu.

Le tracé des courbes intensité-potentiel anodique permet d'étudier le comportement d'un alliage déterminé vis-à-vis de la corrosion par piqûres. En effet, tant que la couche de passivation résiste à la corrosion, l'intensité du courant reste faible (fig. 1. par exemple), puis dès que la couche se rompt localement, la dissolution anodique se traduit sur la courbe $i = f(E)$ par une très brusque augmentation de l'intensité pour un potentiel appelé *potentiel de piqûres*. La quasi totalité des piqûres se forment à ce potentiel qui caractérise bien la résistance du métal à la corrosion par piqûres. Plus la valeur de ce potentiel est élevée, plus l'alliage a des chances de résister correctement à la corrosion par piqûres.

Alliage utilisé

Préparation des échantillons

Des échantillons de dimensions $15 \times 15 \times 2$ mm sont découpés dans une tôle industrielle d'acier inoxydable 18-10 (teneur en carbone $< 0,06$ p. 100)* hypereutecté, laminé à froid, de structure austénitique (fig. 2). Le contact électrique étant assuré par un fil métallique gainé de verre, l'échantillon est enrobé dans une résine inattaquable par les solutions étudiées. Les essais sont réalisés sur des échantillons polis mécaniquement sous eau à l'aide du papier

* AFNOR Z6 CN 18-10, AISI 304, UGINE NS 21 A.

fig. 1

Courbes intensité - potentiel anodiques obtenues par la technique potentiocinétique...

- a. 500 mV/h
- b. 1 000 mV/h
- c. 2 000 mV/h

fig. 2

Structure austénitique de l'acier inoxydable 18-10 étudié (x 240)

fig. 3

Exemple de courbe obtenue sans éliminer les effets de bords et de crevasses.

(Conditions identiques à celles correspondant à la figure 1_a).

fig. 4

Schéma de la cellule expérimentale :

1. Electrode au calomel saturé.
2. Sonde.
3. Contre-électrode en platine.
4. Echantillon métallique.
5. Barboteur à gaz.
6. Barreau aimanté.

abrasif n° 180 de granulométrie moyenne 80μ . Nettoyés dans l'alcool à l'aide d'ultrasons (80 kHz), ils sont ensuite séchés et maintenus 5 mn à l'air ambiant avant immersion dans la solution corrosive. Les bords des échantillons sont masqués par un cache plastique adhésif qui délimite une surface d'épreuve de 1 cm^2 au centre de l'échantillon.

Des essais préliminaires nous ont, en effet, permis de constater que la détermination graphique précise et reproductible du potentiel de piqûres n'est possible que si les bords des échantillons sont masqués par le cache. Dans ce cas, la forme de la courbe $i = f(E)$ est caractérisée par une augmentation brusque de l'intensité à partir du potentiel de piqûres. Celui-ci est égal à $+310\text{ mV/ECS}$ sur la figure 1_a. L'erreur absolue ne dépasse pas $\pm 30\text{ mV}$ pour une série de 5 à 6 mesures quelles que soient les conditions expérimentales envisagées. En l'absence de cache, la forme de la courbe $i = f(E)$ est parfois telle (fig. 3) que la détermination graphique du potentiel de piqûres est impossible. Des observations micrographiques montrent qu'une telle forme de courbe correspond à l'existence d'une corrosion en crevasse entre les tranches de l'échantillon et la résine d'enrobage. Parfois, la forme de la courbe est identique à celle de la figure 1_a, mais la valeur du potentiel de piqûres est très inférieure à celle obtenue en utilisant le cache (tab. 1, colonne 3). Les piqûres sont dans ce cas localisées sur les bords des échantillons. Le potentiel de piqûres correspond alors aux zones écrouies lors du découpage de la tôle en petits échantillons et non pas au centre non écroui de la surface.

Cellule d'électrolyse (fig. 4)

La capacité utile de la cellule est 500 cm^3 . L'électrode de référence au calomel saturé (E.C.S.), munie d'une sonde dont l'extrémité est constituée d'une pastille en verre fritté microporeux, est placée au voisinage immédiat du centre de l'échantillon. Les résultats donnés dans la colonne 2 du tableau 1 montrent que lorsque l'électrode au calomel saturé est plongée directement dans la solution, les valeurs du potentiel de piqûres sont légèrement inférieures à celles que l'on mesure en utilisant une sonde contenant la solution corrosive (colonne 1, tab. 1). Il est vraisemblable que l'augmentation de la concentration en ions chlore au voisinage de la surface métallique par diffusion du KCl contenu dans l'électrode de référence est évitée en utilisant la sonde.

La contre-électrode, en platine poli, de dimensions $8 \times 8\text{ mm}$, est placée parallèlement à l'échantillon à une distance constante de celui-ci (3 cm). L'extrémité de la sonde est placée de telle sorte que

TABLEAU 1

Influence de l'existence du cache plastique adhésif sur les bords des échantillons et de l'utilisation de la sonde de l'électrode de référence sur la détermination graphique du potentiel de piqûres :

- Température : 80° C.
- Solution NaCl désaérée et agitée.
- Polissage mécanique au papier de granulométrie 80 μ .

Concentration en NaCl g/l	Valeurs du potentiel de piqûres et de l'erreur absolue (mV/ECS)		
	1 avec cache avec sonde	2 avec cache sans sonde	3 sans cache sans sonde
30	— 80 $\pm$ 15	— 60 $\pm$ 10	— 110 $\pm$ 45
1	+ 250 $\pm$ 20	+ 160 $\pm$ 40	détermination graphique impossible

l'effet d'écran entre l'échantillon et la contre-électrode soit le plus faible possible.

Un barboteur permet de désaérer la solution par barbotage d'azote pur.

Méthode de détermination du potentiel de piqûres

Le montage utilisé a été représenté dans un article précédent [1]. Après immersion de l'échantillon d'acier inoxydable dans la solution, le potentiel du métal, mesuré à l'aide d'un millivoltmètre électronique Tacussel à haute impédance d'entrée ($>10^{12}\Omega$) est enregistré en fonction du temps à l'aide d'un enregistreur à suiveur de spot. L'enregistrement des courbes de polarisation anodique $i = f(E)$ dont l'origine correspond au potentiel de corrosion et à une intensité nulle, est obtenue en faisant progresser le potentiel imposé linéairement dans le temps à l'aide d'un moteur entraînant le potentiomètre hélicoïdal du potentiostat. La vitesse de variation du potentiel est 500 mV/h. La sensibilité d'enregistrement de l'intensité est 1 μ A/cm de papier et la vitesse de déroulement du papier enregistreur est 1,2 mm/mn. Le tracé des courbes, dites potentiocinétiques, est interrompu lorsque l'intensité, après une très brusque augmentation à partir du potentiel de piqûres (E_p), atteint 300 μ A environ.

Une étude préliminaire nous avait montré, lors d'essais *potentiocinétiques* effectués à des vitesses différentes (500, 1 000, 2 000 mV/h), que la détermination graphique du potentiel de piqûres est d'autant

plus difficile que la vitesse est plus grande. En effet, pour une grande vitesse de variation du potentiel (fig. 1_b et 1_c), l'intensité ne correspond pas à chaque instant à un état d'équilibre, en raison des impulsions consécutives à la montée rapide du potentiel. Il s'ensuit qu'au voisinage du potentiel de piqûres, la courbe $i = f(E)$ présente un coude d'autant plus arrondi que la vitesse est plus grande. On remarque que pour 500 mV/h, vitesse pour laquelle nous nous rapprochons le plus de l'état d'équilibre à chaque instant, la courbe est caractérisée par une cassure très nette qui permet une détermination graphique précise du potentiel de piqûres. Par ailleurs, la valeur du potentiel de piqûres est d'autant plus élevée que la vitesse est grande. La technique *potentiostatique* (progression discontinue du potentiel par bonds de 20 mV toutes les 2,5 mn de façon à ce que l'intensité soit revenue à sa valeur d'équilibre avant chaque nouvelle augmentation du potentiel) conduit à la même valeur du potentiel de piqûres. Par contre, la valeur obtenue en utilisant la technique *chronopotentiostatique* (enregistrement pendant 24 h de la courbe $i = f(t)$ relative à un échantillon maintenu à un potentiel constant) est inférieure d'une centaine de millivolts (tab. 2). Les écarts observés entre les résultats obtenus par ces différentes techniques peuvent être attribués à l'influence du facteur temps. Les piqûres n'apparaissent en effet qu'après une certaine période d'induction d'autant plus longue que le potentiel imposé est moins positif [2]. Il est donc logique que la technique chronopotentiostatique conduise au potentiel de piqûres le moins élevé puisque l'échantillon est maintenu 24 h à un potentiel donné.

On peut donc dire que la technique chronopotentiostatique permet de déterminer la valeur réelle du potentiel de piqûres qui caractérise bien la sensibilité à la corrosion par piqûres de l'alliage étudié. Elle est malheureusement trop longue pour pouvoir être appliquée à des mesures en série pour laquelle la technique potentiocinétique (500 mV/h) — plus simple et moins astreignante que la technique potentiostatique — convient parfaitement.

Observations micrographiques

La surface des échantillons est observée au microscope métallographique avant et après les essais électrochimiques. Cet examen permet de déceler les piqûres qui ont pu se produire.

Conditions expérimentales

Les essais sont réalisés dans des solutions de chlorure de sodium dans l'eau distillée. Les solutions sont désaérées de façon à opérer en l'absence d'oxygène dissous qui pourrait influencer sur le potentiel de piqûres par de possibles phénomènes de passivation. Les conditions expérimentales choisies sont :

— concentration en NaCl : 1 000, 500, 200, 50 mg/l,
 — températures : 25, 45, 55, 80° C,
 — solutions stagnantes ou agitées. Dans ce dernier cas, on utilise un barreau aimanté tournant à une vitesse constante voisine de 250 t/mn.

En l'absence d'oxygène dissous, ces solutions ont le caractère d'un électrolyte indifférent car aucun des constituants (Na^+ , Cl^-) n'est susceptible de se réduire ou de s'oxyder sur une électrode en platine dans le domaine de stabilité de l'eau. En effet (fig. 5), un courant notable ne passe que pour les potentiels suffisamment élevés pour l'oxydation de l'eau (potentiels supérieurs à +920 mV/ECS) ou pour des potentiels suffisamment négatifs (< -500 mV) pour la réduction de l'eau. La concentration en NaCl, la température et l'agitation de la solution n'influencent pas sensiblement la position des courbes d'oxydation et de réduction de l'eau. Le pH des solutions varie de 6,35 (50 mg/l NaCl, 80° C) à 5,85 (1 000 mg/l, 25° C).

Résultats — Interprétation

Les courbes de polarisation anodique présentent quatre domaines caractéristiques (fig. 6) quelles que soient les conditions expérimentales. Selon les potentiels croissants, on observe successivement : un maximum d'intensité, un palier de passivation, des oscillations de l'intensité et enfin une brusque augmentation de l'intensité. La forme des courbes de polarisation anodique est totalement différente lorsque nous utilisons des échantillons actifs (obtenus par polissage

fig. 5

Courbe intensité - potentiel relative à une solution à 1 g/l NaCl, désaérée, agitée, tracée sur une électrode en platine poli

TABLEAU 2

Influence de la technique expérimentale sur la valeur du potentiel de piqûres
 200 mg/l NaCl
 45° C
 Solution désaérée et agitée

Technique	Chronopotentiostatique	Potentiostatique	Potentiocinétique		
			500 mV/h	1 000 mV/h	2 000 mV/h
Potentiel de piqûres (mV/ECS)	+ 220	+ 310	+ 310	+ 330	+ 380

fig. 6

Forme des courbes intensité - potentiel :

- I. 50 mg/l NaCl, 25° C, agité.
- II. 1 000 mg/l NaCl, 25° C, agité.
- III. 1 000 mg/l NaCl, 80° C, agité.
- IV. 1 000 mg/l NaCl, 25° C, non agité.

électrolytique immédiatement avant l'essai). On n'obtient pas de palier, on ne décèle aucune rupture sur de telles courbes et on n'observe aucune piqûre à l'issue de la courbe de polarisation. Par contre, les courbes relatives à des échantillons passivés à l'air plusieurs jours avant l'essai présentent un palier de passivation dont l'intensité est plus faible que sur les courbes de la figure 6. Ces constatations mettent bien en évidence le fait que les piqûres sont dues au percement local du film de passivation et que leur apparition correspond bien au point anguleux de la courbe de polarisation.

L'existence d'un maximum d'intensité à des potentiels de l'ordre de -500 mV/ECS (difficilement déterminable graphiquement car nous ne sommes pas en présence d'un véritable pic) semble indiquer que le film initial de passivité subit une réorganisation qui aboutit à un renforcement de la passivité matérialisé par l'existence du palier.

A des potentiels plus positifs apparaissent des oscillations de l'intensité. Pagetti [3] observant un phénomène semblable pour un acier inoxydable 18.13.2,5 Mo en solution saturée KCl-NaCl, pense que ces oscillations expriment un équilibre entre la destruction locale du film protecteur qui augmente l'intensité d'une part et sa reconstitution qui la diminue d'autre part. Les travaux de Brauns et Schwenk [4] permettent d'interpréter ces phénomènes. Les pics d'intensité correspondraient à des amorces de piqûres de très petites dimensions qui, très vite s'arrêtent, se repassivent et cessent de s'approfondir. Schwenk [5] suppose que le potentiel pour lequel apparaissent les oscillations de l'intensité est le potentiel à partir duquel les ions Cl^- pourraient percer la couche passive et amorcer des piqûres. Il y a en fait une compétition entre l'adsorption des ions chlore et celle de l'oxygène et finalement c'est celle des ions chlore qui l'emporte avec pour conséquence l'initiation de piqûres.

Il est donc logique de penser que les facteurs susceptibles d'accélérer ou de renforcer l'adsorption des ions Cl^- sur la surface favorisent la dégradation du film du passif [6] et en conséquence l'initiation des piqûres.

Enfin, au potentiel de piqûres, l'intensité augmente brusquement ce qui traduit une rupture de la couche de passivation en certains points et entraîne la formation et l'approfondissement des piqûres. L'accumulation des ions Cl^- dans les zones anodiques conduirait à une baisse importante de pH consécutive à la diffusion d'ions H^+ provenant de l'hydrolyse de l'eau. Les conditions de pH ainsi obtenues permettraient la dissolution locale de l'acier inoxydable. Le phénomène de propagation de la piqûre est autocatalytique en ce sens que la diffusion et l'accumulation des produits de corrosion dans la piqûre tendent à accélérer l'attaque [7, 8]. Les facteurs susceptibles de favoriser une baisse locale de pH dans les zones anodiques rendront l'acier inoxydable plus sensible à la corrosion par piqûres. Mais Colombier et Hochmann [7] rappellent qu'il n'est pas exclu que des variations de certains facteurs qui ne sont pas maîtrisés puisqu'ils sont inconnus, soient favorables à l'initiation de la piqûre et défavorables à la propagation.

Influence de la concentration en NaCl

Les figures 7 (solutions agitées) et 8 (solutions non agitées) représentant les variations du potentiel de piqûres en fonction de la concentration en NaCl pour différentes températures montrent que le potentiel de piqûres diminue lorsque la concentration en NaCl augmente. L'analyse des pentes des différentes courbes indique que l'influence de la concentration est plus forte aux basses concentrations (de 50 à 200 mg/l pour les solutions agitées, de 50 à 500 mg/l en solutions non agitées). Le calcul montre qu'une élévation de 10 mg/l de la concentration en NaCl entraîne des diminutions du

fig. 7

Influence de la concentration en NaCl (mg/l) sur le potentiel de piqûres en solutions agitées à différentes températures

- 25° C
- ▲ 45° C
- 55° C
- × 80° C

potentiel de piqûres comprises entre 15 mV et moins de 1 mV selon les conditions expérimentales.

On peut donc conclure que la tendance de l'acier inoxydable 18-10 à présenter une corrosion par piqûre est d'autant plus forte que la concentration en NaCl est plus élevée. Différents travaux [3, 9, 10, 11] ont déjà mis ce fait en évidence pour des valeurs plus élevées de la concentration en NaCl. Or, Kolotyrkin [12] a montré que l'adsorption activante des ions Cl^- est favorisée par l'augmentation de la concentration en ions chlore au voisinage de la surface métallique. Le mécanisme théorique de la corrosion par piqûres, développé précédemment, rend donc bien compte de l'influence défavorable de l'augmentation de la concentration en NaCl sur la résistance à la corrosion par piqûres de l'acier inoxydable étudié.

fig. 8

Influence de la concentration en NaCl (mg/l) sur le potentiel piqûres en solutions non agitées à différentes températures

- 25° C
- ▲ 45° C
- 55° C
- × 80° C

Il est important de noter que cet alliage est sensible à la corrosion par piqûres même pour une concentration de 50 mg/l NaCl puisqu'il présente un potentiel de piqûres avant la réaction d'oxydation de l'eau. Ceci confirme l'idée selon laquelle les chlorures seraient dangereux même à l'état de traces.

Influence de la température

Les figures 9 et 10 où sont représentées les courbes $E_P = f(t^{\circ} C)$ montrent que le potentiel de piqûres est d'autant plus faible que la température est plus élevée. En parfait accord avec divers travaux antérieurs [3, 9, 13, 14, 15, 16], ces résultats montrent que l'augmentation de la température favorise la tendance de l'acier inoxydable

fig. 9

Influence de la température sur le potentiel de piqûres en solutions agitées à différentes concentrations en NaCl

- 50 mg/l
- ▲ 200 mg/l
- 500 mg/l
- × 1 000 mg/l

étudié à présenter une corrosion par piqûres. L'accélération de la vitesse des réactions électrochimiques avec la température accroît la réactivité des ions Cl^- , facilitant ainsi leur adsorption sur la surface métallique [17, 18, 19].

L'analyse des pentes des figures 9 et 10 montrent que l'augmentation de la température tend à masquer l'influence de la concentration. Nous avons pu calculer qu'une élévation de la température de 10°C entraîne un abaissement du potentiel variable entre 80 et 10 mV selon les conditions expérimentales.

Influence de l'agitation

L'absence d'agitation exerce une action semblable à celle d'une augmentation de la concentration en NaCl ou de la température

fig. 10

Influence de la température sur le potentiel de piqûres en solutions non agitées à différentes concentrations en NaCl

- 50 mg/l
- ▲ 200 mg/l
- 500 mg/l
- × 1 000 mg/l

(fig. 7 et 8, fig. 9 et 10). Le potentiel de piqûres a des valeurs moins nobles en solutions non agitées. On peut en conclure que la tendance de l'acier inoxydable à présenter une corrosion par piqûres est plus grande en solutions non agitées. Puisque nous travaillons en solutions désaérées, il n'est pas possible de faire intervenir l'action souvent invoquées [9, 17] de l'oxygène dissous. Nous pensons que l'agitation est favorable à l'initiation des piqûres en augmentant la vitesse d'accès des ions Cl^- à la surface mais qu'elle contrarie l'apparition des piqûres en s'opposant à l'augmentation locale de la concentration en ions Cl^- et en empêchant la diminution de la valeur de pH dans les amorces de piqûres. Ceci expliquerait le déplacement du potentiel de piqûres vers des valeurs plus nobles en solutions agitées.

Conclusion

L'analyse potentiocinétique du comportement de l'acier inoxydable 18-10 (teneur en carbone $< 0,06$ p. 100) dans des solutions diluées désaérées de NaCl montre que l'existence d'un film de passivation est une condition nécessaire à la formation de piqûres. Dans toutes les conditions expérimentales envisagées dans cette étude (50 à 1 000 mg/l NaCl, 25 à 80° C, solution agitée ou non) les courbes de polarisation anodique présentent un potentiel de piqûres inférieures au potentiel où intervient l'oxydation de l'eau. En conséquence, des risques de corrosion par piqûres sont à craindre en présence d'un oxydant dont la réduction cathodique porterait temporairement le potentiel de corrosion, selon le principe du couplage des courbes de polarisation, à une valeur supérieure ou égale à celle du potentiel de piqûres.

Notre travail montre que l'augmentation de la concentration, l'élévation de la température et l'absence d'agitation augmentent les risques de corrosion par piqûres. Du point de vue pratique ces résultats permettent de donner trois conseils généraux aux utilisateurs de matériel en acier inoxydable : *Réduire la concentration en chlorure de sodium, travailler aux températures les moins élevées possibles et enfin ne pas laisser stagner les solutions.*

Reçu pour publication en septembre 1971.

Résumé

La corrosion par piqûres des aciers inoxydables est une des plus dangereuses formes de corrosion rencontrée lorsque ces alliages sont utilisés dans des milieux chlorurés. On a déterminé les potentiels électrochimiques de piqûres d'un acier inoxydable du type 18 p. 100 Cr — 10 p. 100 Ni par une technique simple qui élimine les effets de bords des échantillons et la corrosion en crevasses durant les essais.

L'influence de la température (25° C à 80° C) et de l'agitation des solutions a été étudiée pour des solutions de chlorure de sodium (50 à 1 000 mg/l). On donne trois conseils généraux pour diminuer les risques de corrosion par piqûres : réduire la concentration en ions chlore, travailler aux températures les plus basses possibles, ne pas laisser stagner les solutions.

Summary

Pitting corrosion of stainless steels is one of the most dangerous types of corrosion met with when these alloys are used in chloride containing media. Electrochemical pitting potentials of 18 p. 100 Cr

10 p. 100 Ni stainless steels have been determined by a simple technique which eliminates the influence of the edges of the samples and crevice corrosion during the tests.

The increasing effect of temperature (25° C to 80° C) and agitation of the solutions has been studied for several NaCl concentrations (50 to 1 000 mg/l). Temperature and chloride concentration increase reduces resistance to pitting corrosion. Stagnation of the NaCl solutions has the same effect.

Bibliographie

- [1] DAUFIN (G.) et TALBOT (J.) (1971). — *Le Lait*, LI, (507), 375-398.
 - [2] SZKLARSKA-SMIALOVSKA (Z.) et JANIK-CZAHOR (H.) (1967). — *Corr. Sc.*, 7, (2), 65-72.
 - [3] PAGETTI (J.) (1964). — *Thèse 3^e cycle Paris*.
PAGETTI (J.) et TALBOT (J.) (1964). — *C.R. Acad. Sc. Paris*, 258, 4036-4038.
 - [4] BRAUNS (E.) et SCHWENK (W.) (1961). — *Werkst.u.Korr*, 12, 73, 80.
 - [5] SCHWENK (W.) (1963). — *Corr. Sc.*, 3, 107.
 - [6] HOAR (T.P.) (1967). — *Corr. Sc.*, 7, (6), 341-355.
 - [7] COLOMBIER (L.) et HOCHMANN (J.) (1965). — *Aciers inoxydables, aciers réfractaires*, 197-202, *Dunod Paris*.
 - [8] DESESTRET (A.) (1967). — *Corr. Anticorr.*, XV, (6), 281-287.
 - [9] POUILLARD (E.) et FINCK BOHNER (A.) (1964). — *Mem. Sc. Rev. Metal.*, LVI, 67-81.
 - [10] CEBELCOR RT 103 (1962).
 - [11] CEBELCOR RT 104 (1962).
 - [12] KOLOTYRKIN (Ja. M.) (1961). — *J. Electrochem. Soc.*, 108 (3), 209-216.
 - [13] STEENSLAND (O.) (1968). — *Anticorr. Meth. Mat. GB*, 15, (5), 8-11.
 - [14] DEFRANOUX (J. M.) (1964). — *Cong. Int. Corr. Marine et Salissures*, 57-64. *Editions du Centre de Recherche et d'études océanographiques, Paris*.
 - [15] LECKIE (H. P.) et UHLIG (H. H.) (1966). — *J. Electrochem. Soc.*, 113, 1261.
 - [16] DEFRANOUX (J. M.) (1968). — *Corr. Sc.*, 8, (4), 245-258.
 - [17] TRABANELLI (G.) et ZUCCHI (F.) (1969). — *Tribune du Cebedeau*, 22, (302), 6-10.
 - [18] ROSENFELD (I. L.) et DANILOV (I. S.) (1964). — *Z. Phys. Chimie*, 226, 257-282.
 - [19] HOAR (T. P.) et JACOB (W. R.) (1967). — *Nature*, 216, 1299, 1301.
-