

Etude de l'effet de revêtement du cuivre dans un milieu NaCl 3% par la formulation d'un polymère oxyde à base de hexaglycidyl d'éthylène dianiline de phosphine triamine (HGEDAPT)

[Study of the effect of the coating in a copper medium NaCl 3% by formulating a polymer-based oxide of hexaglycidyl dianiline phosphine ethylene triamine (HGEDAPT)]

Omar Dagdag¹, M. Galai¹, M. Ebn Touhami², A. El Harfi¹

¹Laboratory of Polymers, Radiation and Environment (LPRE), Team of Macromolecular & Organic Chemistry (TMOC), Faculty of Science, University Ibn Tofail, BP 133, 14000 Kenitra, Morocco

²Laboratoire des Matériaux, Electrochimie et Environnement (LMEE), Département de Chimie, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail, Kenitra, Morocco

Copyright © 2015 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the *Creative Commons Attribution License*, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: In this paper we present as a first step the synthesis of an epoxide resin hexafonctionnelle following two steps. During the first stage, we performed phosphorylation of diphenylamine ethylene, followed by a second stage, which has led us to change after a new hexafonctionnelle resin. The microscopic structural characterization has been confirmed using the Nuclear Magnetic Resonance (NMR) proton and phosphorus. The epoxy resin is then cured with methylene dianiline (MDA) (HGEDAPT / MDA) and deposited on the copper. Finally we studied the impact of this new coating hexafonctionnelle epoxy resin on copper in an aggressive environment of 3% NaCl. Thereafter, we conducted a new formulation by adding an inorganic filler (zinc) in the protective matrix E₁ (HGEDAPT / MDA) and E₂ (HGEDAPT / MDA / Zn). The stationary and transient electrochemical studies are very interesting the value of their stationary efficiencies are respectively 92% and 97% and transitional 93% and 98.5%.

KEYWORDS: Epoxy hexafonctionnelle, substrate-copper coating, curing, curve potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy.

RÉSUMÉ: Dans ce travail nous présentons dans un premier temps la synthèse d'une résine époxyde hexafonctionnelle suivant deux étapes. Durant la première étape, nous avons effectué la phosphorylation de l'éthylène dianiline, suivie d'une deuxième étape, qui nous a conduit après sa modification à une nouvelle résine hexafonctionnelle. La caractérisation structurale microscopique a été confirmée à l'aide de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton et du phosphore. La résine époxyde obtenue est ensuite réticulée avec la méthylène dianiline (MDA), E₁ (HGEDAPT/ MDA) est déposée sur le cuivre. Dans un deuxième temps nous avons étudié l'impact de revêtement de cette nouvelle résine époxyde hexafonctionnelle sur le cuivre dans un milieu agressif de NaCl 3%. Enfin, nous avons procédé à une nouvelle formulation en ajoutant une charge inorganique (le zinc) dans la matrice de protection E₂ (HGEDAPT/MDA/Zn). Les études électrochimiques stationnaire et transitoire s'avèrent très intéressantes, vue la valeur de leur efficacité stationnaire qui est respectivement 92% et 97% et transitoire 93% et 98,5%.

MOTS-CLEFS: Résines époxydes hexafonctionnelle, substrat-cuivre, revêtement, durcisseur, courbe de polarisation potentiodynamique et la spectroscopie d'impédance électrochimique.

1 INTRODUCTION

Les résines époxydes sont des matériaux thermodurcissables importants et ont été largement utilisés dans les industries électroniques (Enrobage des circuits électroniques) [1], Ignifugation ou retardateur de flamme [2], Vieillessement par des éléments radioactifs [3], Adhésifs et ce, pour leurs exceptionnelles propriétés mécanique, chimique et d'isolation électrique etc... [4-6]. Cependant, leur application comme revêtement anticorrosif reste un domaine intéressant et non exploité.

Notre travail, consiste à la synthèse et l'étude physico-chimiques d'une matrice polymère époxyde phosphorée hexafonctionnelle et son comportement anticorrosif vis-à-vis du cuivre en milieu marin.

Aujourd'hui, le cuivre et ses alliages sont des matériaux industriels présentant une large variété d'application en raison de leurs propriétés électrique, thermique et mécanique. Cependant, ils peuvent subir une corrosion dans des milieux agressifs [6-8].

En vue de minimiser la corrosion du cuivre et ces alliages, les composés principalement organiques et leurs dérivés tels que les azoles et les acides aminés ont été étudiés comme inhibiteurs de corrosion pour ce métal [9]. Cependant, l'utilisation de l'inhibiteur n'est pas efficace dans les systèmes turbulents ouverts. La concentration d'inhibiteur stable et efficace ne peut être maintenue et les inhibiteurs adsorbés peuvent être désorbés dans le système exposé au milieu réactionnel. En outre, il existe une limitation dans l'utilisation de l'inhibiteur du fait de leur toxicité. La meilleure façon de protéger les métaux nobles contre la corrosion consiste à appliquer des revêtements protecteurs [10,11]. Parmi les différents types de ces revêtements nous citons des polymères organiques qui peuvent jouer un rôle important dans la prévention de la corrosion des métaux oxydables [12-16].

Cependant, la méthode de revêtement par des résines époxy reste une approche très efficace, en vue d'éviter une corrosion accentuée et rapide, en raison de sa bonne adhérence, sa bonne résistance à l'acide/alcalin et sa densité de réticulation élevée [13]. Enfin selon ses groupes chimiques hydrophiles présents dans la structure de résine durcie [14 -17].

Dans cet objectif, nous avons synthétisé la résine époxyde hexafonctionnelle : Hexaglycidyl d'éthylène dianiline de phosphinetriamine (HGEDAPT). Celle-ci a été caractérisé par la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). L'évaluation de l'impact de revêtement par les deux matrices de protection E_1 (HGEDAPT/MDA) et E_2 (HGEDAPT/MDA/Zn) sur le cuivre en utilisant deux méthodes électrochimiques, à savoir les méthodes stationnaire dont la courbe de polarisation est $i=f(E)$ et la méthode non-stationnaire dite transitoire exprimée par la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) $Z(\omega) = Z_{re}(\omega) + j Z_{im}(\omega)$ en fonction de la fréquence ω .

2 MATÉRIELS ET MÉTHODES

Les produits utilisés sont : Le trichlorure de phosphore, l'éthylène dianiline en poudre et l'épichlorhydrine (2,3-EpoxyChloroPropane1) avec une pureté de 99%. Tous ces produits chimiques de base ont été fournis par les Sociétés Aldrich Chemical Co et Acros Chemical Co stockés à des températures comprises entre 4 et 7°C, et utilisés sans purification supplémentaire.

2.1 SYNTHÈSE DE L'HEXAGLYCIDYL D'ETHYLENE DIANILINE DE PHOSPHINETRIAMINE (HGEDAPT)

Comme nous l'avons indiqué, c'est une résine époxyde homologue à la Tétraglycidyl d'éthylène dianiline (TGEDA), à base d'éthylène dianiline et le trichlorure de phosphore ($POCl_3$) suivie par une condensation avec l'épichlorhydrine afin d'obtenir l'hexaglycidyl d'éthylène dianiline de phosphinetriamine.

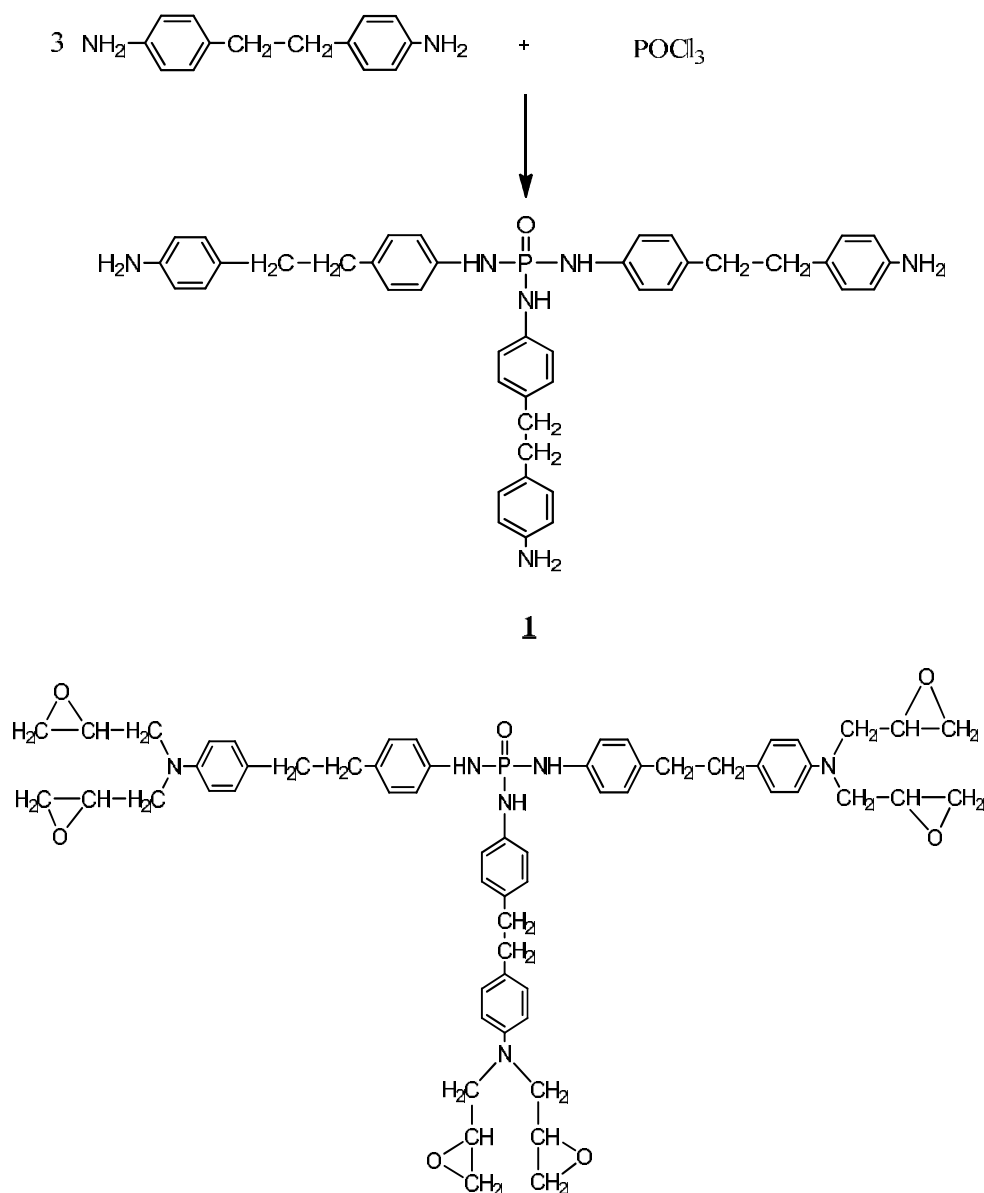
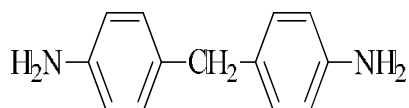


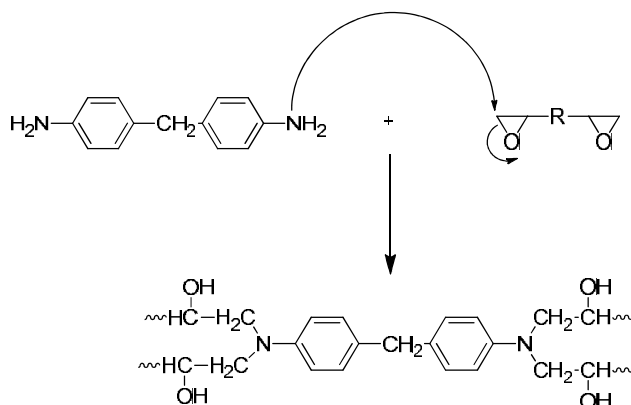
Figure 1 : Schéma de synthèse d'hexaglycidyl d'éthylène dianiline de phosphinotriamine

2.2 DURCISSEMENT DE L'HEXAGLYCIDYL D'ETHYLENE DIANILINE DE PHOSPHINETRIAMINE

Les résines époxydes peuvent être transformées en polymères thermo durcis par l'intermédiaire de nombreux composés chimiques intervenant comme agent de pontages ou durcisseurs au cours de la mise en œuvre. Parmi les durcisseurs des systèmes polyépoxydes, il existe deux grandes classes : les amines et les anhydrides d'acide. Nous nous sommes limités à une seule classe de durcisseur : les diamines aromatiques. Par leur structure chimique, les composés aromatiques procurent une très bonne stabilité thermique et de bonnes propriétés mécaniques à la résine. De ce fait, ils sont souvent utilisés pour des applications de haute technologie. Le durcisseur que nous avons utilisé est la méthylène dianiline (MDA), dont la formule chimique est la suivante :



L'action du méthylène dianiline sur l'époxyde est décrite par la réaction suivante [18-20] :



2.3 REVETEMENT METALLIQUE DU CUIVRE PAR L'HGEDAPT

Le matériau métallique a été découpé en plaques de dimensions 4cm x 1cm x 0.25 cm. Pour obtenir des résultats fiables et reproductibles, chaque plaque subit avant chaque essai un polissage de la surface au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fines : 1200 / 800 / 600 / 360 / 220 / 120 et avant d'être trempée dans la solution corrosive elle est rincée à l'eau distillée, dégraissée dans l'éthanol et enfin séchée à l'air pulsé.

Le protocole expérimental utilisé est composé des étapes suivantes :

- Ajout de quantité du HGEDAPT et de l'agent durcisseur (MDA)
- Maintien de l'agitation pendant environ une heure afin de faire évaporer le solvant existant dans notre échantillon.

La formulation a été appliquée sur le cuivre à l'aide d'une baguette produisant un film d'une épaisseur contrôlée ($170 \pm 10 \mu\text{m}$) (figure 2). On laisse cette plaque revêtue dans l'air pendant 5 heures avant son traitement thermique pour éviter la forte contraction du film polymère qui est causé par l'évaporation de solvant résiduel. En effet, cette contraction peut induire un phénomène d'hétérogénéité du film. Cette plaque revêtue ensuite été placée dans une étuve durant 12 heures pour éliminer le solvant et réticuler la résine déposée sur le substrat.

Figure 2 : Revêtement de l'échantillon métallique par les différentes formulations E_1 et E_2 à base de l'HGEDAPT

2.4 MONTAGE DE TRAVAIL

2.4.1 CELLULE ÉLECTROCHIMIQUE À TROIS ÉLECTRODES

Le dispositif électrochimique utilisé représenté par la figure 3 est une cellule électrochimique à trois électrodes, d'une contenance de 50mL.

- L'électrode de travail, siège de la réaction électrochimique, Lors de ce travail de recherche, nous avons utilisé comme des électrodes de travail un substrat de cuivre de 1 cm².
- L'électrode auxiliaire ou contre-électrode est constituée d'un fil de platine de surface bien supérieure à celle de l'électrode de travail afin d'éviter que la réaction qui a lieu à la contre-électrode soit l'étape limitante des processus électrochimiques.
- L'électrode de référence utilisée dans ce travail est l'électrode au (Ag/AgCl) saturé en KCl permet la mesure de la différence de potentiel.

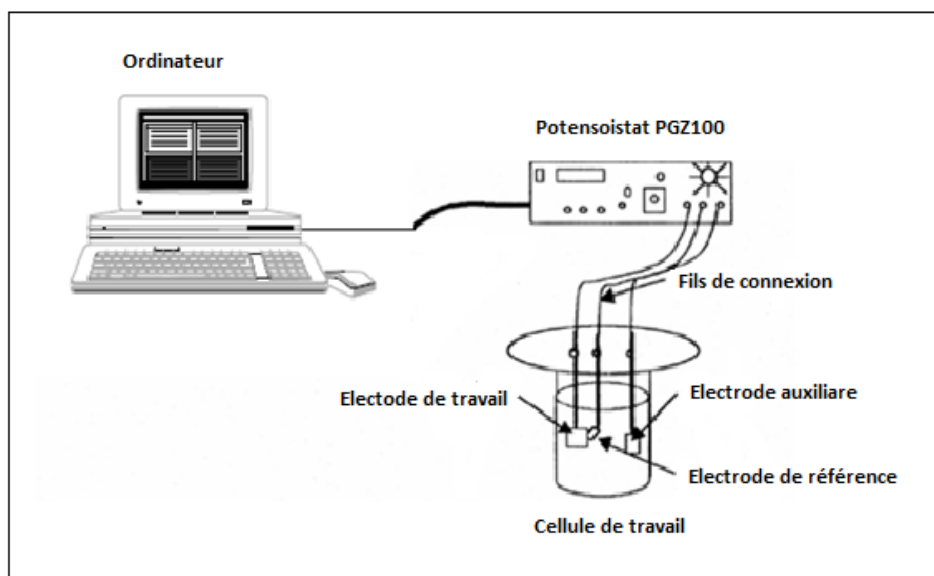


Figure 3 : Montage de la cellule électrochimique à trois électrodes.

2.4.2 MESURES ÉLECTROCHIMIQUES

L'électrode de travail est immergée pendant une durée de 30 min. Le tracé des courbes de polarisation en mode potentiodynamique est obtenu en appliquant, à l'aide d'un potentiostat/galvanostat (PGZ100) à différents potentiels. La détermination des paramètres électrochimiques (i_{corr} , E_{corr} , β_a et β_c) à partir des courbes de polarisation, se fait à l'aide d'une régression non linéaire par le logiciel origin .6.0 selon l'équation de Stern-Geary après correction de la chute ohmique.

$$i = i_a + i_c = i_{corr} \times \{ \exp[b_a \times (E - E_{corr})] - \exp[b_c \times (E - E_{corr})] \} \quad (1)$$

Où i_{corr} est la densité de courant de corrosion (A.cm⁻²), b_a et b_c sont respectivement la constante de Tafel des réactions anodiques et cathodiques (V⁻¹). Ces constantes sont liées à la pente de Tafel β (V dec⁻¹) la forme sur l'échelle logarithmique donné par :

$$\beta = \frac{\ln(10)}{b} = \frac{2.303}{b} \quad (2)$$

L'efficacité est évaluée en appliquant la relation :

$$E = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (3)$$

Où i_{corr}^0 et i_{corr} sont les densités de courant de corrosion de cuivre trempé dans le milieu corrosif sans et avec le polymère du revêtement à différentes formulations, obtenues par extrapolation de la droite de Tafel cathodique et anodique au potentiel de corrosion.

Les mesures électrochimiques de spectroscopie d'impédance ont été effectuées avec une petite amplitude AC avec un signal (10 mV.rms) et avec un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 10 mHz. Les résultats ont été alors analysés à l'aide de circuit électrique équivalent utilisant le programme de simulation boucamp [21]. L'efficacité de protection par revêtement a été trouvée à l'aide de l'équation :

$$E = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (4)$$

Où R_p et R_p^0 sont respectivement les résistances sans et avec le polymère du revêtement.

3 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 CARACTERISATION DE LA RESINE EPOXYDE HEXAFONCTIONNELLE SYNTHETISEE PAR RMN DU PROTON (1H) ET DU PHOSPHORE (^{31}P)

➤ RMN 1H de l'hexaglycidyl d'éthylène dianiline de phosphinetriamine (HGEDAPT)

Les résultats de la spectroscopie RMN 1H (ppm) de la hexafonctionnelle synthétisée donnent les pics dont les attributions sont comme suit :

1,35 (dd, $2H_b$, N-CH) ; 2,4 et 2,82 (m, $1H_g$, CH oxirane) ; 3,61 (dd, $2H_b$ oxirane) ; 3,35 (t, $2H_f$ -CH₂-Ar) ; 4 (s, $1H_a$) ; 6,58, 6,71, 7,04 et 7,11 (s, $1H_h$, $1H_i$, $1H_d$ et $1H_e$ Aromatique).

➤ RMN ^{31}P de l'hexaglycidyl d'éthylène dianiline de phosphinetriamine (HGEDAPT)

En RMN ^{31}P , on observe un signal à 17,8 ppm pour le composé 1, chose de trichlorure de phosphore et l'éthylène dianiline (EDA) et un autre signal à 2,3 ppm preuve de la condensation de composé 1 et l'épichlorhydrine.

3.2 LES COURBES DE POLARISATION

La figure 4 regroupe les courbes de polarisation potentiodynamique qui décrivent l'effet de protection du cuivre dans le milieu marin (NaCl 3%) par les formulations E_1 (TGEDA/MDA) et E_2 (TGEDA/MDA/Zn).

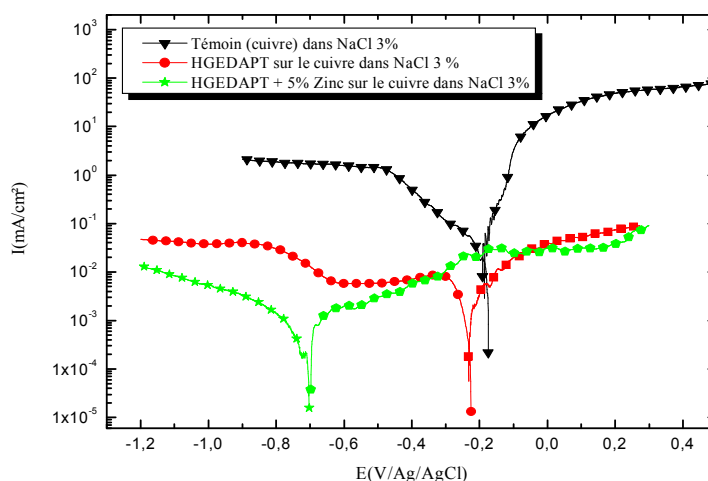


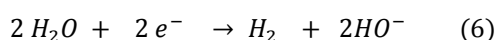
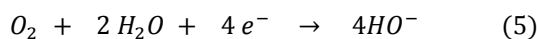
Figure 4 : Courbes de polarisation du cuivre dans NaCl 3% en présence de les matrices E_1 (TGEDA/MDA) et E_2 (TGEDA/MDA/Zn) après 30min d'immersion à 298 K.

Les paramètres électrochimiques des matrices de revêtement E_1 (TGEDA/MDA) et E_2 (TGEDA/MDA/Zn) sont rassemblés dans le tableau 1.

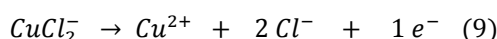
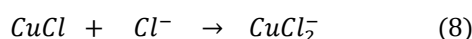
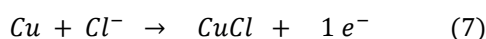
Matrice protecteur (E_i)	Plaques	E_{corr} (mV/Ag/AgCl)	I_{corr} (μ A/cm ²)	$-\beta_c$ (mV/dec)	β_a (mV/dec)	E (%)
Cuivre	E_0	-174	24	391	325	-
HGEDAPT/MDA	E_1	-225	2	451	230	92%
HGEDAPT/MDA +5% de Zinc	E_2	-700	0,8	343,7	205	97%

L'étude de ces courbes nous permet de faire les constatations suivantes :

- a) Les branches cathodiques ne montrent pas de linéarité et considérée comme étant la somme des deux courbes (se présentent une cinétique mixte) par la réduction de l'oxygène (l'équation (5)) et le dégagement d'hydrogène (équation (6)) [22].



Cependant, les branches anodiques aussi ne montrent pas de linéarité due à la dissolution de cuivre (équations (7,8 et 9)) [23,24].



- b) L'addition de 5% de zinc s'accompagne d'une nette diminution de courant de corrosion cathodique et légèrement affectées en présence de TGEDA + 5% de zinc dans le domaine anodique.
- c) Le potentiel de corrosion se déplace globalement vers le sens négatif après l'ajout de E_1 (HGEDAPT/MDA) et E_2 (HGEDAPT/MDA/Zn).

Ceci nous a permis de conclure que l'ajout de zinc dans la formulation qu'il s'agit d'une protection cathodique qui est prédomine sur la protection anodique.

ANALYSE DES RÉSULTATS

Le mécanisme de protection est étudié dans ce paragraphe selon les matrices de protection (E_0 , E_1 et E_2), constituées par la résine époxyde polymériques standard (HGEDAPT), le durcisseur (MDA) et la charge formée par la couche de zinc. L'interprétation des résultats selon la constitution de la matrice est donnée comme suit :

a) Revêtement par la matrice E_0

Dans la matrice E_0 comme témoin, constituée sans revêtement du substrat (cuivre), les anions Cl^- et OH^- issues de milieu corrosive attaque directement le substrat ce qui induit une corrosion directe et accrue.

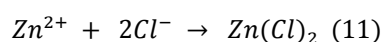
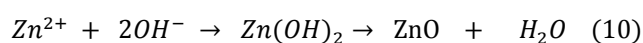
b) Revêtement par la matrice E_1

A travers la matrice E_1 (HGEDAPT/MDA), nous prévoyons qu'il y est une diffusion relativement importante des ions chlorures et l'hydroxyde à travers le film de protection qui pourrait présente des micropores en induisant une corrosion primaire traduite par $i_{corr} = 2 \mu A/cm^2$ et $E = 92 \%$. Ceci conduirait à une accélération de la dissolution anodique du métal [25].

c) Revêtement par la matrice E_2

Lors de l'application de la matrice E_2 (HGEDAPT/MDA/Zn), la diffusion des espèces corrosives (Cl^- et OH^-) est ralentie par la couche de passivation [26] issue de couple Zn/Zn^{2+} selon les équations 10 et 11.

Dans ce cas, les paramètres électrochimiques de corrosion sont $i_{corr} = 0,8 \mu A/cm^2$ et $E = 97 \%$.



3.3 IMPÉDANCE ÉLECTROCHIMIQUE

Pour confirmer les résultats obtenus par les courbes de polarisation potentiodynamique et étudier le mécanisme de revêtement de manière plus détaillée, nous avons réalisé la spectroscopie d'impédance électrochimique (la méthode transitoire) d'impédance électrochimique ;

Les résultats de cette méthode sont représentés sous forme de diagrammes de Nyquist. Ces diagrammes d'impédance de l'acier ordinaire immergé 30 min avant chaque mesure en circuit ouvert, dans la solution corrosive NaCl 3% vis-à-vis de l'ensemble matrices (E_0 , E_1 et E_2) sont regroupés dans la figure 5.

L'analyse des différents diagrammes composant respectivement aux matrices de protection (E_0 , E_1 et E_2) montre que ces dernières sont formées par deux boucles capacitives l'une à hautes fréquences (HF) attribué à l'effet de film, l'autre à basses fréquences (BF) qui est généralement attribuée au processus de transfert de charge, qui est due au phénomène de diffusion. En effet, plus le diamètre de demi-cercle augmente plus la résistance à la corrosion du film protecteur sera meilleure [27]. Cette étude confirmerait les résultats obtenus par la méthode stationnaire.

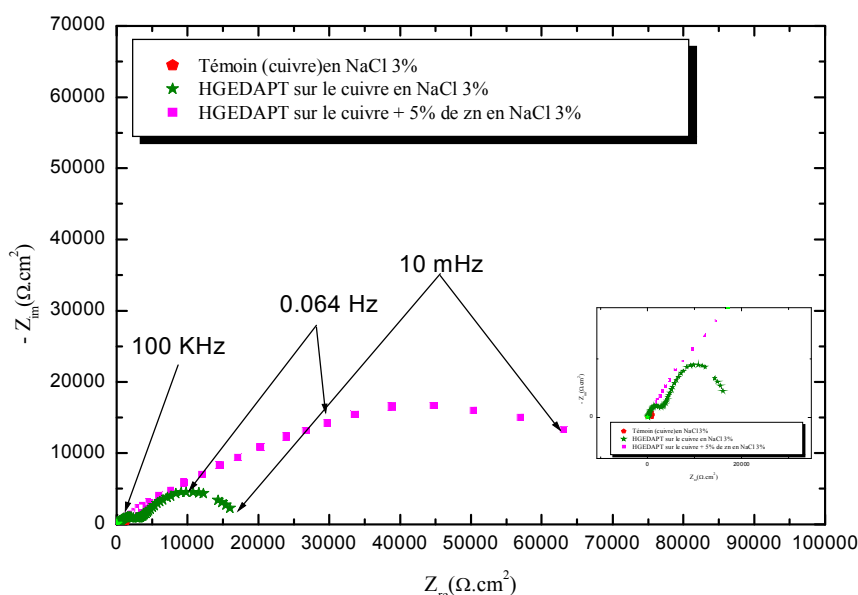


Figure 5 : Diagrammes d'impédance électrochimique à circuit ouvert après 30 min d'immersion pour le cuivre dans NaCl 3% en présence des matrices (E_0 , E_1 et E_2) à 298 K.

La modélisation par des circuits électriques équivalents (CEE) des spectres de la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est nécessaire pour permettre l'interprétation des informations relatives aux propriétés barrières du revêtement ou à la corrosion de la surface métallique.

Les diagrammes d'impédance obtenus sont ajustés à partir du (CEE) présenté sur la figure 6. Ce circuit est composé de :

- R_s - la résistance de l'électrolyte,
- C_f - Capacité de film de revêtement,
- R_p - résistance de revêtement,
- R_{ct} - résistance de transfert de charge,
- C_{dl} - capacité de la double couche,

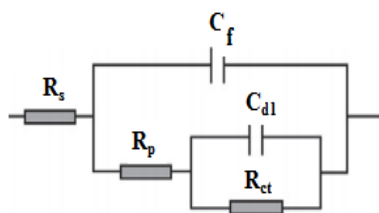


Figure 6 : Circuit équivalent proposé pour l'ajustement des spectres d'impédances obtenues en présence HGEDAPT sur le cuivre dans NaCl 3%.

Les valeurs d'impédance électrochimiques et l'efficacité résultants de chaque matrice de protection (E_0 , E_1 et E_2) sont regroupées dans le tableau 2.

Le tableau 2 rassemble les différents paramètres électrochimiques relevés à partir des diagrammes d'impédances.

Matrices protecteurs (E_i)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	E%
E_0	20	950	700	1200	-
E_1	130	7265	92	17000	93%
E_2	430	70189	4	80000	98,5%

Ce tableau montre que les valeurs de la résistance de polarisation pour les quatre matrices de revêtement sont évaluées entre 10^3 et $10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ce qui confirme les résultats des paramètres issus des courbes de polarisation potentiodynamique. Le tableau 3 résume les résultats de méthode stationnaire et la méthode transitoire.

Tableau 3 : Valeurs des paramètres d'évaluation de la méthode stationnaire et transitoire.

(E_i)	Méthode stationnaire		Méthode transitoire	
	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E (%)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	E%
E_0	24	-	1200	-
E_1	2	92%	17000	93%
E_2	0,8	97%	80000	98,5%

En effet le comportement est en corrélation avec un très faible effet de barrière du fait de l'existence de pores et les défauts dans le revêtement et /ou une mauvaise adhérence entre le revêtement et le substrat métallique. L'absence d'adhérence des revêtements non pigmentés est suggérée par la résistance de transfert de charge faible obtenu, et la formation rapide de bulles sur toute la surface de revêtement, où se produit une corrosion significative [28].

Sur cette base, le plus grand demi-cercle dans le diagramme de Nyquist de système de revêtement E_2 indique une meilleure résistance à la corrosion (voir le tableau 3), ce qui peut s'expliquer par la présence de zinc qui est responsable de la résistance à la corrosion plus élevée.

4 CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons présenté la synthèse d'une résine époxyde hexafunctionnelle hexaglycidyl d'éthylène dianiline de phosphinetriamine (HGEDAPT) à base de trichlorure de phosphore et d'éthylène dianiline. La structure de cette résine a été confirmée et caractérisée par spectroscopie usuelles RMN ^1H et ^{31}P .

Aussi, nous avons réalisé la protection du cuivre par le procédé de revêtement issue des formulations à base d'un polymère oxyde organophosphoré standard et une charge inorganique Zn. Les résultats électrochimiques obtenus à savoir les courbes de polarisation et celles de la spectroscopie d'impédance électrochimique dans la présente étude sont tout à fait en accord raisonnable et confirmer que le zinc présenté dans la matrice E_2 formulée (HGEDAPT/MDA/Zn) à un effet de protection très évident.

REFERENCES

- [1] Fetouaki, S., Toufik, M., Meghraoui, H., El Harfi, A., "Physical and Chemical News Journal", 27, (2006), 131- 140.
- [2] El Gouri, M., El Bachiri, A., Hegazi, S. E., Ziraoui, R., Rafik, M., "J. Mater. Environ. Sci", 2 (4), (2011) 319-334.
- [3] Rami, N., Meghraoui, H., Ziraoui, R., El khoukhi, T., Mouhib, M., El Harfi, A., "J. Mater. Environ. Sci", 1 (4), (2010) 277-288.
- [4] Wang X, Hu Y, Song L, Xing W, Lu H., "J Anal Appl Pyrol", 92(2011), 64-70.
- [5] Wan, J., Li, C., Bu, ZY., Xu, CJ., Li, BG., Fan, H., "Chem Eng ", 72 (2012), 160-188.
- [6] Nakamura, Y., Yamaguchi, M., Okubo, M., Matsumoto, T., "J App Polym Sci", 45(7), (1992) 1281-9.
- [7] El Azzaoui, J., Rafik, M., Hegazi, S.E., El Harfi, A., "International Journal of Innovation and Applied Studies", ISSN 2028-9324, 7 (2014) 883-891.
- [8] Markevich, M.A., Chernogolovka, (1986).
- [9] Vera, R., Layana, G., Gardiazabal. J.I., "Bol. Soc. Chil. Quím", 40 (1995) 149–156.
- [10] Rosales, B., Vera, R., Morien, G., "Corros. Sci", 41 (1999) 625–651.
- [11] Cantor, A., Bushman, J., Glodoski, M., Kiefer, E., Bersch, R., Wallenkamp, H., "Mater. Performance", 45 (2006), 38–41.
- [12] Antonijevic, M.M., Petrovic, M.B., "Int. J. Electrochem. Sci", 3 (2008), 1–28.
- [13] Petitjean, J., Aeiyaich, S., Lacroix, J.C., Lacaze, P.C., J. "Electroanal. Chem", 478 (1999), 92–100.
- [14] Ferreira, C.A., Aeiyaich, S., Delamar, M., Lacaze, P.C., "Chem. Interfacial Electrochem", 284 (1990), 351–369.
- [15] Gonzalez-Rodriguez, J.G., Lucio-García, M.A., Nicho, M.E., Cruz-Silva, R., Casales, M., Valenzuela, E., "J. Power Sources", 168 (2007), 184–190.
- [16] Panah, N.B., Danaee, I., "Prog. Org. Coat", 68 (2010), 214–218.
- [17] Herrasti, P., Ocón, P., "Appl. Surf. Sci", 172 (2001), 276–284.
- [18] El Gouri. M., Rafik, M., Hegazi, S.E., Grich, M., Meghraoui .H and El Harfi. A., "Phys. Chem. News", 52 (2010), 112-128.
- [19] Meghraoui, H., Rami, N., Grich, M., Echchelh, A., et Elharfi, A., "Ann. Sci. Mat", 34(3), 2009 ,141-153.
- [20] Rami, N., Meghraoui, H., Grich, M., Fetouaki, S., Elharfi, A., "Ann. Sci. Mat", 33(6), 2008, 479-492.
- [21] Boukamp, User's Manual Equivalent Circuit, ver, 4 (1993), 51.
- [22] Li, W., Hu, L., Zhang, S., Hou, B., "Corros. Sci", 53 (2011), 735–745.
- [23] Hammouti, B., Dafali, A., Touzani, R., Bouachrine, M., "J. Saudi Chem. Soc", 16 (2012), 413–418.
- [25] Zubielewicz, M., Gnot, W., "Progress in Organic Coatings", 49 (2004), 358-371.
- [26] Kunitsugu Aramaki., "Corrosion Science", 45 (2003), 199–210.
- [27] Ananda Kumar, S., Balakrishnan, T., Alagar, M., Denchev, Z., "Progress in Organic Coatings", 55 (2006), 207.
- [28] Guillaumin, V., Landolt, D., "Corr. Sci", 44 (1), (2002), 179.