

Cromatos y molibdatos como inhibidores de corrosión en medios neutros. (Revisión bibliográfica)

A. CEPERO, YU. I. KUDELIN Y V. A. TIMONIR

*Dpto. de Corrosión, Centro Nacional de Investigaciones Científicas,
Ciudad de la Habana, Cuba*

Recibido: 4 de marzo de 1980

ABSTRACT. The characteristic of cromates and molibdates as corrosion inhibitors in neutral solutions are discussed. Their classification as corrosion inhibitors, the mechanism of their action, the influence of aggressive anions on their effectiveness, their toxicity and their cost is also analysed.

RESUMEN. Se discuten las características de los cromatos y molibdatos como inhibidores de la corrosión en medios neutros. Se analiza su clasificación como inhibidores de la corrosión, su mecanismo de acción, la influencia de aniones agresivos sobre su efectividad, su toxicidad y su costo.

INTRODUCCION

Independientemente de la existencia de distintos métodos de lucha contra la corrosión en las tuberías e instalaciones de los sistemas de enfriamiento, entre los cuales pueden citarse los recubrimientos orgánicos, los recubrimientos metálicos, la purificación del agua, etc.¹⁻³, uno de los más extendidos resulta el empleo de inhibidores de corrosión tales como los fosfatos, silicatos, nitritos, cromatos, sulfitos, distintos compuestos orgánicos y diversas mezclas sinérgicas.

Los cromatos han sido ampliamente usados e investigados como un medio de control de la corrosión, estando considerados como uno de los inhibidores más efectivos en los sistemas de enfriamiento industriales, tanto en forma individual como formando parte de formulaciones⁴⁻¹⁶.

Desde los años 30 existen igualmente en la literatura referencias acerca de la inhibición de la corrosión del hierro por el molibdato de sodio^{17,18}, y se han realizado estudios acerca de sus propiedades¹⁹⁻³³; sin embargo,

muy pocos datos se han publicado con relación a su eficiencia en aguas de enfriamiento reales o artificiales.

Ya que en ambos compuestos se encuentra presente el anión MeO_4^{2-} , al que se le atribuyen las propiedades inhibitorias, a que existen resultados contradictorios referentes a su mecanismo de acción, y a que la tendencia a disminuir el empleo de inhibidores en base a cromatos en los sistemas de enfriamiento va cada vez más en aumento, presenta interés práctico y teórico estudiar comparativamente la eficiencia de los cromatos y molibdatos, su mecanismo de acción, la influencia de diversos factores en su comportamiento y otros aspectos de interés.

Clasificación como inhibidores de corrosión

Desde el punto de vista de su acción, los cromatos se encuentran clasificados entre los pasivadores clásicos, capaces de retardar fuertemente la reacción anódica; sin embargo, a diferencia de otros pasivadores, ellos pueden retardar también en algún grado la reacción catódica y por eso puede considerárseles como inhibidores mixtos o universales.

El retardo observado en el proceso de reducción catódica del oxígeno en presencia de los iones cromatos es un fenómeno no esperado, y debe estar relacionado con la quimisorción simultánea del O_2 y los cromatos.

Esto sin embargo, no impide el desarrollo del proceso anódico con la participación de otros aniones que se encuentran en el electrolito⁷.

La adsorción de los iones cromatos facilita la adsorción del oxígeno, lo cual puede estar relacionado con la disminución del nivel superficial de Fermi del metal³⁴.

Al emplear los cromatos como inhibidores de corrosión debe tenerse en cuenta que si la protección que se logró para el acero no es completa, ellos serán capaces de aumentar la intensidad del proceso corrosivo. Esto quiere decir, que para los mismos existe una concentración crítica^{10,35-38} por debajo de la cual la corrosión aumenta con la concentración del inhibidor (Fig. 1).

Para el molibdato la situación es similar (Fig. 2). En ambos casos se observa que al añadir el inhibidor al medio corrosivo, el potencial del electrodo se desplaza hacia valores más positivos, hasta que se alcanza la concentración protectora, y que, un aumento posterior de la con-

centración del inhibidor, prácticamente no influye en el valor del potencial.

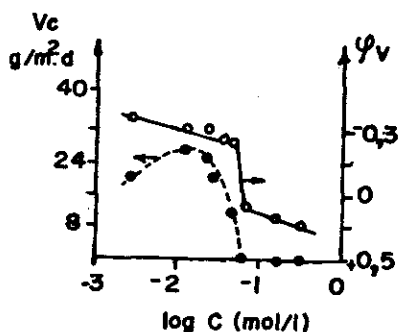


Fig. 1.

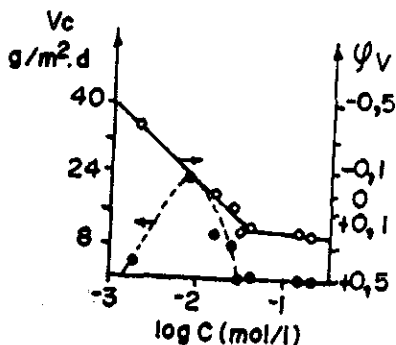


Fig. 2.

Fig. 1. Dependencia de la velocidad de corrosión y el potencial de la concentración de cromato de sodio, en una solución 0,1 N de Na_2SO_4 .

Fig. 2. Influencia del molibdato de sodio sobre la velocidad de corrosión y el potencial del acero en una solución 0,1 N de Na_2SO_4 .

Ya que los cromatos no son capaces de reducirse en los valores de los potenciales de corrosión³⁶, el desplazamiento del potencial del acero hacia valores más positivos según aumenta la concentración del inhibidor, puede explicarse sólo si ocurre una disminución de la velocidad de la reacción anódica.

En la Fig. 3 puede verse que la adición de pequeñas cantidades de cromato de potasio son suficientes para que la velocidad del proceso anódico en la región de potenciales características para la disolución activa disminuya, lo que explica el fenómeno anteriormente señalado.

La adición de pequeñas cantidades de molibdato de sodio (Fig. 4) no produce un gran cambio en la curva de polarización anódica, por lo que en este caso el corrimiento del potencial hacia valores más positivos puede explicarse, en lo fundamental, por un cambio en la cinética del proceso catódico.

A mayores concentraciones, aumenta fuertemente la polarización anódica del electrodo, lo que se relaciona con la adsorción específica del inhi-

bidor y con el fortalecimiento del enlace químico a medida que el potencial se corre hacia valores positivos.

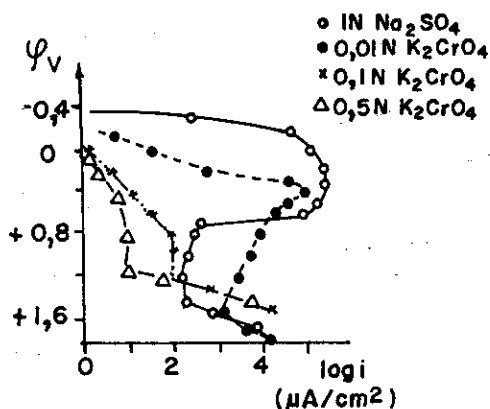


Fig. 3. Influencia del cromato de potasio sobre la disolución anódica del acero en una solución 1 N de Na_2SO_4 .

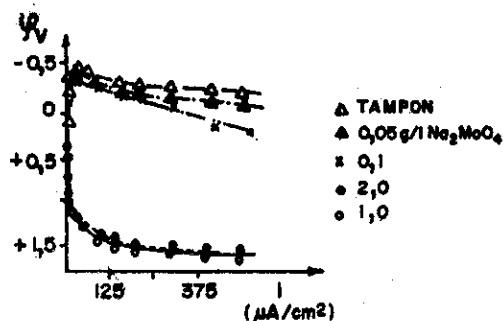


Fig. 4. Influencia del molibdato de sodio sobre la disolución anódica del acero en una solución tampón de carbonato-bicarbonato ($\text{pH} = 9$).

Mecanismo de acción

Según Hoar y Evans³⁹ y Evans⁴⁰; Mayne y Pryor⁴¹ la acción protectora de los cromatos se relaciona con su capacidad de formar sobre la superficie del hierro una capa de fase protectora de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, como resultado de la interacción del inhibidor con la superficie metálica⁴¹ o con los iones metálicos³⁹.

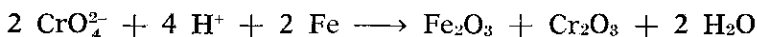
En la composición de la capa protectora que se forma en presencia de los cromatos, pueden entrar también óxidos hidratados de hierro y cromo.

Con el objetivo de precisar el mecanismo de acción de los cromatos⁷, se estudió la adsorción de los mismos sobre el hierro, así como su influencia sobre la corrosión y la velocidad de la reacción electroquímica, en presencia de distintos aniones con diferente actividad superficial y en dependencia del pH del medio.

Los autores establecen, que el retardo que sufren los procesos electroquímicos sobre el hierro en presencia de aniones como los F^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , indica que la acción de los cromatos se produce mediante un mecanismo de adsorción en un amplio intervalo de potenciales, participando en la formación de la doble capa eléctrica⁷.

Se ha observado que en presencia de los cromatos, la capacidad de la doble capa eléctrica del hierro disminuye, lo que indica la formación de compuestos superficiales, entre los que pudieran encontrarse el $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ como lo plantean³⁹⁻⁴¹, así como el Cr_2O_3 , cuya presencia ha sido señalada en el mecanismo de coprecipitación⁷.

Según este mecanismo, al alcanzarse determinados valores positivos del potencial, puede hacerse posible la oxidación del hierro hasta $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ según la reacción siguiente:



con lo cual se formaría el óxido de hierro protector, responsable de la estabilidad del metal.

Otros autores consideran que los iones Cromatos saturan las valencias de los átomos superficiales del hierro^{42,43} y forman compuestos superficiales, por medio de los cuales el sobrevoltaje de ionización del hierro aumenta bruscamente.

En este caso, aún en ausencia de oxígeno, la pequeña velocidad de reducción de los cromatos puede ser suficiente para producir el corrimiento del potencial de corrosión hacia la zona pasiva, lo que permite que se fortalezca el enlace químico entre los aniones del oxidante y la superficie metálica.

Con relación al crecimiento de la capa de óxido sobre el hierro, Brascher⁴⁴ encontró, utilizando cromo marcado, que el mismo cumplía la ley logarítmica.

Ha quedado bien establecido, que las adiciones de molibdeno mejoran la resistencia de los aceros inoxidable a la corrosión localizada (especialmente la corrosión picadura) en presencia de iones cloruros⁴⁵⁻⁶¹. No obstante, existen resultados contradictorios con relación al papel que juega el molibdeno en este proceso⁵²⁻⁵⁴.

En algunos casos se ha encontrado un incremento en el contenido de molibdeno en la capa pasiva⁵²⁻⁵³; en otros, ha quedado demostrado que el molibdeno está en falta en la capa pasiva⁵⁴, y que se produce un enriquecimiento relativo de cromo en la misma.

Estos hechos indican que la presencia del óxido de molibdeno en la capa pasiva no es un prerequisite para lograr el aumento de la resistencia a la corrosión picadura del acero.

Pudiera ser que el efecto beneficioso de la adición de molibdeno al acero está relacionado con el hecho de que los molibdatos solubles e insolubles actúan como inhibidores de la corrosión para los aceros^{29,45}.

En el caso de los iones molibdatos, pudiera excluirse el mecanismo de coprecipitación del óxido férrico y el óxido de molibdeno, tal como ha sido propuesto para los cromatos, pues el molibdato es un débil agente oxidante, y no es capaz de oxidar a los iones ferrosos en estas condiciones^{19-21,55,56,60}.

Estudiando la pasivación y la activación del hierro en presencia de iones molibdatos, Cartledge⁵⁷ encontró que la inhibición producida por los mismos es un proceso complejo, en el cual están presentes factores químicos que no se encuentran con otros inhibidores del tipo XO_4^- .

Quedó establecido que el inhibidor facilitaba la pasivación anódica⁵⁷ y que la transición entre los potenciales pasivos y activos tenía diferentes estados bien definidos que eran registrados en las mediciones potencioestáticas.

Empleando métodos analíticos, de microscopia electrónica y de difracción se determinó que en las películas superficiales y en la solución⁵⁷ existía un compuesto ferroso-férrico- MoO_4^{2-} . A potenciales más nobles, si los iones ferrosos estaban presentes en cantidad suficiente, se producía un estado superpasivo.

Pryor y Cohen²¹ por el contrario, apoyan la teoría de la inhibición por la formación de una película sobre la superficie del hierro. Ellos consideran

que el oxígeno disuelto en solución es el responsable de la pasividad, debido a su reacción heterogénea con los átomos superficiales de hierro. De esta manera, se forma una película fina de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, capaz de autorrepararse, de 200 Å de espesor, similar a las películas de óxido que se forman en el aire.

En estos casos, el papel del inhibidor será el de reaccionar en las discontinuidades de la película para formar nuevamente el óxido de hierro.

Los resultados presentados en la literatura indican que, con relación al mecanismo de inhibición, el poder oxidante del anión no es un prerrequisito, ya que para los cromatos y molibdatos es diferente.

La coprecipitación de los productos insolubles de la reducción del inhibidor, con los óxidos de valencia superior del metal, no puede ser la principal causa de la prevención de la corrosión.

Existen no obstante, evidencias cualitativas que indican que los efectos de inhibición están asociados con la adsorción de los iones del inhibidor en la interfase metálica, y que son las propiedades de adsorción de los iones, y no las propiedades químicas homogéneas, como el potencial de oxidación, las que determinan la eficiencia del inhibidor.

Influencia de aniones agresivos sobre la efectividad de la inhibición

Los aniones que son superficialmente activos pueden influir sobre la cinética de los procesos anódicos y catódicos sobre el hierro⁵⁸.

Su acción depasivadora está relacionada con el desplazamiento de los aniones del oxidante adsorbidos sobre la superficie metálica y con su participación en la reacción anódica⁵⁹.

Esta facilidad para que ocurra la reacción anódica provoca el desenoblecimiento del potencial, lo que también dificulta la quimisorción de los aniones del oxidante.

Es conocido que la disminución del contenido de iones cloruros, sulfatos, carbonatos, bicarbonatos y otros, aumenta la resistencia a la corrosión de los metales. Sin embargo, algunos metales, entre los que se encuentra el hierro tienen una considerable velocidad de corrosión en agua prácticamente desalada⁶⁰.

Esto, unido al hecho de que la acción protectora del bicromato de potasio aumenta con la disminución del contenido de sales⁴², lo hace un agente efectivo para disminuir la velocidad de corrosión que sufre el hierro en estas condiciones (Tabla I).

TABLA I

Influencia de la concentración de iones cloruros en la efectividad del bicromato de potasio

C_{NaCl} (N)	$C_{K_2CrO_4}$ (N)	$C_{Na_2SO_4}$ (N)	$C_{K_2CrO_4}$ (N)
0,001	0,030	0	0,0004
0,01	0,06	0,01	0,015
0,1	0,50	0,1	0,040

Concentración del inhibidor para una velocidad de corrosión 0.

Para lograr la pasivación efectiva del acero en presencia de iones agresivos como los cloruros y sulfatos, se requieren siempre mayores concentraciones del inhibidor, lo que está provocado por el incremento de la corrosividad del agua y por la competencia que se establece entre los aniones del inhibidor y otros aniones en el proceso de adsorción⁶¹.

Alekseenko y cols.¹² observaron que en aguas desalinizadas, para la eliminación total de las pérdidas del acero, la concentración protectora del bicromato de potasio es de 0,1-0,2 g/l, tanto en inmersión total como alterna.

Los autores del trabajo⁶⁰ encontraron que para el caso del acero CT-3, si el agua contiene iones cloruros, aún en concentraciones de bicromato iguales a 1 g/l, la pasividad del acero no es estable.

En el trabajo⁶¹ se mostró que los iones sulfatos dificultan la pasivación del hierro en soluciones de cromatos, y que la concentración protectora del inhibidor aumentaba en 2-3 órdenes.

Para el molibdato⁶² se ha demostrado que a pesar de que el mismo era efectivo en un rango de concentraciones de iones cloruros, la corrosión del acero aumenta algo según crece la concentración del anión agresivo (Fig. 5). Los iones sulfatos, aunque en menor grado, también interfieren en el proceso (Fig. 6).

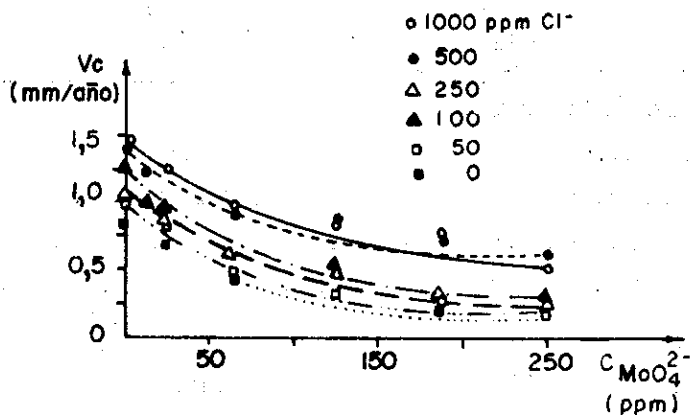


Fig. 5. Inhibición de la corrosión del acero por el molibdato de sodio en un agua de enfriamiento artificial con distinta concentración de iones cloruros.

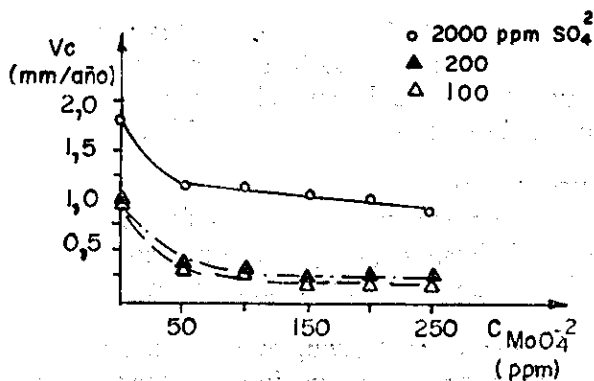


Fig. 6. Inhibición de la corrosión del acero por el molibdato de sodio en un agua de enfriamiento artificial con distinta concentración de iones sulfatos.

Comparando ambas figuras, se observa que el efecto adverso de ambos aniones es aproximadamente equivalente, si sus concentraciones se expresan en un peso base igual.

Con el objetivo de determinar si la disminución de la susceptibilidad a la corrosión picadura, en presencia de iones cloruros, de los aceros inoxidable aleados con molibdeno estaba determinada por la presencia del ion hexavalente soluble MoO_4^{2-} , Kodama y Ambrose⁶⁸ estudiaron el efecto del mismo sobre la cinética de repasivación del hierro, teniendo en cuenta que la velocidad de este proceso, juega un papel importante en el fenómeno de la corrosión localizada.

Estos autores concluyeron que el molibdato era el agente efectivo en la retardación del estado de propagación de la corrosión picadura.

Mediante microanálisis electrónico⁶⁸ del material en el interior de las picaduras, se encontró que los iones molibdatos eran capaces de desplazar a los iones cloruros del interior de la picadura, dando lugar a la formación del FeMoO_4 ($\text{Fe}^{2+} + \text{MoO}_4^{2-} \longrightarrow \text{FeMoO}_4 \downarrow$), contribuyendo al retardo de la propagación del proceso de disolución.

Lizlovs³² propone otro mecanismo. A medida que el electrodo metálico de hierro se corroe en una solución que contiene iones cloruros, los aniones molibdatos presentes, al igual que otros como los sulfatos, se adsorben sobre la superficie y forman con los iones ferrosos un complejo de características protectoras.

Estos compuestos son posteriormente oxidados por el oxígeno disuelto al estado trivalente, y el complejo ferroso se transforma en molibdato férrico, un compuesto insoluble en soluciones neutras y básicas. Esta capa protectora puede contener también óxidos de hierro³².

El mecanismo propuesto es aún especulativo, porque, aunque se ha encontrado molibdeno en las capas gruesas formadas en soluciones de molibdatos, las verdaderas capas protectoras son invisibles y hasta el momento no se ha demostrado la presencia de molibdeno en los mismos.

Sympson y Cartledge²² encontraron, que en su acción, los cromatos y los molibdatos eran sensibles a los iones cloruros y sulfatos, aunque habían diferencias significativas, tanto en el grado como en el orden de respuesta a los mismos.

Mientras que para una solución $10^{-3}f$ de MoO_4^{2-} , la concentración de Cl^- que inducía el salto de potenciales a la zona activa era de $6.2-9.4 \times 10^{-4}f$; para una solución de CrO_4^{2-} de la misma concentración, ésta fue de $25-38 \times 10^{-4}f$.

En el caso²² de los SO_4^{2-} en las mismas condiciones, la concentración fue de $6.2 \times 10^{-4}f$ y $12-31 \times 10^{-4}f$ respectivamente.

Al eliminar los iones agresivos, se producía de nuevo el ennoblecimiento del potencial, lo que indicaba que se trataba de procesos reversibles²².

Según Pryor y Cohen²¹, en el caso de los cromatos y molibdatos, es probable que la ruptura de la película pasiva comience inicialmente en las inclusiones de productos de corrosión que existen en la misma; y que la concentración de iones cloruros que puede ser tolerada está relacionada de una forma compleja con los cambios de pH que se producen en las áreas anódicas.

Toxicidad

Los inhibidores de corrosión en base a cromatos han dominado el campo del tratamiento de las aguas de enfriamiento por muchos años⁶⁴, por lo que los inhibidores que no contenían cromatos han sido relegados generalmente a sistemas en los cuales aquellos no eran satisfactorios⁶⁵.

Esta posición ha ido cambiando debido al carácter tóxico del cromato y el aumento de las restricciones sobre la protección del medio ambiente, lo que ha provocado la búsqueda de nuevas alternativas con bajo poder de contaminación⁶⁶.

Existen standards que restringen comúnmente la concentración de cromo hexavalente a 0,05 mg/l y de cromo trivalente a 1,0 mg/l, cuando la descarga de la torre de enfriamiento va a parar a los efluentes^{28,31}. Esto hace necesario realizar diferentes tratamientos químicos o físicos que pueden encarecer el proceso industrial.

El molibdeno, aunque clasificado como un metal pesado, a diferencia del cromo, puede ser tolerado y aún es requerido por varias formas de vida⁶⁷⁻⁷⁰.

Por muchos años el molibdeno y sus compuestos se han usado en aceros, fertilizantes³³, catalizadores y lubricantes⁶², pigmentos²⁵. Ha sido descrito como una sustancia no tóxica⁷¹⁻⁷³.

Es considerablemente menos irritante que el bicromato de sodio⁷³.

En la Tabla II se muestra el efecto comparativo de la toxicidad del molibdato y el cromato de sodio sobre varios peces y alimentos típicos de peces, bajo condiciones estáticas de ensayo.

TABLA II

Comparación de la toxicidad del molibdato y el dicromato de sodio

Especies	Inhibidor	Tiempo horas	TL-50 mg/l
Rainbow Trout	MoO_4^{2-}	96	7340
Rainbow Trout	CrO_4^{2-}	96	285
Daphnia	MoO_4^{2-}	48	3220
Daphnia	CrO_4^{2-}	48	3

El nivel de "no efecto" para el MoO_4^{2-} oscila entre 2400-7500 mg/l. Para el CrO_4^{2-} un valor típico es de 50 mg/l.

El TL-50 es el nivel de concentración, al cual en el intervalo de tiempo de exposición designado, produce una mortalidad del 50% en la población que se estudia; y el nivel de "no efecto" es la mayor concentración a la cual la mortalidad es cero para el intervalo de tiempo de exposición señalado.

Costo

El bajo costo de los cromatos³⁰ ha sido un factor determinante en su empleo en la industria. Los molibdatos han sido considerados siempre como un material demasiado caro⁷⁴.

Esta ventaja de los cromatos no es tan grande cuando los molibdatos se emplean en bajos niveles como parte de una mezcla de inhibidores.

En la Tabla III se muestran los costos de algunas formulaciones típicas de inhibidores, derivados a partir del costo de las materias primas empleadas, cada una de las cuales produce aproximadamente el mismo grado de protección.

TABLA III

Costo de las materias primas empleadas en diferentes formulaciones típicas

HEDP	Concentración mg/l			Na ₂ MoO ₄	V _c mm/año	\$ por millón de lb. descarga
	BZT	MBT	Zn ²⁺			
0	0	0	0	0	1,4	—
3	0	11,4	0,72	5	0,4	18,91
3	0	11,4	0,72	10	0,42	26,66
3	1	0	0,72	5	0,023	16,99

Composición del agua (mg/l): Cl⁻ = 250; SO₄²⁻ = 520; Ca(CaCO₃) = 200; Mg(CaCO₃) = 100; HCO₃⁻ = 170; CaCO₃ = 25.

HEDP = 1 hidroxietilidén -1,1 ácido difosfónico

BZT = Benzotriazol

MBT = Mercaptobenzotriazol

Teniendo en cuenta que los productores de formulaciones para el tratamiento de aguas consideran usualmente, que \$20/millón de libras de descarga es un costo típico para cualquier formulación comercialmente competitiva, puede considerarse que los molibdatos pueden competir satisfactoriamente con otros sistemas de inhibidores ya aprobados.

CONCLUSIONES

El aumento de la exigencia en los controles sobre la protección del medio ambiente a escala mundial, ha dirigido la atención de investigadores e ingenieros dedicados al tratamiento de las aguas en los sistemas de enfriamiento industriales, hacia la búsqueda de nuevas alternativas en la formulación de inhibidores de corrosión efectivos y que puedan ser clasificadas como no tóxicos^{28,66}.

Una de estas alternativas puede ser el molibdato de sodio, cuya eficiencia y baja toxicidad han sido reconocidas.

Como no es un agente oxidante fuerte es posible utilizarlo donde es imposible evitar los contactos galvánicos¹⁹, tal es el caso de los motores en los sistemas de enfriamiento, sin introducir la despolarización catódica

y la subsiguiente aceleración del ataque galvánico. Por esta misma razón es posible emplearlos en sistemas que contienen sustancias orgánicas oxidables.

Es una sustancia incolora, lo cual puede ser ventajoso en algunas aplicaciones donde el intenso color del cromato impide su empleo en contacto con un producto determinado.

Su empleo en formulaciones multicomponentes puede aumentar su efectividad³⁰ y producir una inhibición a un costo competitivo con otros métodos de tratamiento de aguas ya establecidos.

REFERENCIAS

1. OBRECHT MALVERN F. AND MYERS JAMES R. "Heat, Pipe and Air Condit". 45, 1973.
2. SELIUKOVA G. S., ROMANOV V. V. "Zaschita stroit. Materialov v Konstruktsii ot Korrozii G. Z. Kiev, 1973.
3. MC CAYBY R. F. J. A. W. W. A. 10, 1303, 1957.
4. DUNSTAN W. R. AND HILL J. R. J. Chem. Soc. 99, 1849, 1911.
5. RICE J. K. Corrosion 8, 11, 1952.
6. GEORGE E. BEST, JOHN W. MC. GREWW. Corrosion 12, 1956.
7. PODOBAEV N. I., LUBENSKUU A. P. Journal prikladnoi himii, Tom 43, vyp. 9, 1970.
8. IAKOVLEV D. G. Zaschita metallov. Tom VII, 1971.
9. IAKOVLEV D. G. Zaschita metallov. Tom. IX, 1973.
10. WILHEM E. J., ERENETA V. G. Corrosion Science. 13, 1973.
11. LANE R. W. Corrosion Science, 13, 1973.
12. ALEKSEENKO T. D., AZOVSKAIA L. V., KOZLOVA V. K., MARSCHAKOV I. K. Teoria i praktika sorbtionnij processov. Voronezhskii universitet vyp. 9, 1974.
13. OREJOV A. I., KNIAZEV B. I., BAGAUTDINOVA Z. G. Ekspluatatsia, modernizatsia i remont oborydovania nautchno tejnicheskii Sb. Str, 16-19, 1974.
14. STAROSTIN V. G., DOLINKIN V. N., RAUVVORGER N. S. Jimicheskaja promyschlenost, 1974.
15. IAKOVLEV D. G. Vodosnabzhenie i sanitarnaia tejnika, No. 10, 1973.
16. KUCHENENKO D. I., ZERNOVA L. A., PONOMARENKO V. S. V. N. I. I. vodoznabzhenia, kanalizatsii, gidrotejnicheskovo sooruzhenia inzh. geologii, vyp. 51 (V.O.D.G. E.O.), 1975.

17. BAYES A. L. *U. S. patent 2, 147, 395*, 1939.
18. LAMPREY H. *U. S. patent 2, 147, 409*, 1939.
19. ROBERTSON W.D. *J. Electrochem. Soc.* 98, 94, 1951.
20. BROPHY J. E., FITZSIMMONS V. G., O'BRIEN J. G., PRICE T. R. AND ZISMAN W. A. *Ind. Eng. Chem.* 43, 884, 1951
21. PRYOR M. J. AND COHEN M. J. *Electrochem. Soc.* 100, 203, 1953.
22. SYMPSON R. F. AND CARTLEDGE G. H. *J. Phys. Chem.* 60, 1037, 1956.
23. MIROLYUBOV E. N., TOMASHOV N. D., ZHUK N. P. Tr. Chetvertoga Soveshchaniya po Elektrokhemii, 1956, published in 609, 1959.
24. HATCH G. B. *Corrosion* 21, 179, 1965.
25. WEISBERG H. E. *Paint Varn. Prod.* 58, 32, 1968.
26. CARTER D. A. AND NATHAN C. C. *Mater. Prot.* 8, 61, 1968.
27. BRASHER D. M. AND RHOADES-BROWN J. E. *British Corrosion Journal* 74, 1969
28. BISCHOF A. E. AND GOLDSTEIN P. *Mater. Performance* 10, 26, 1971.
29. DONOHUE J. M. *Mater. Prot. Perform.* 11, 19, 1972.
30. WEISSTUCH A. AND SCHELL C. E. *Corrosion* 28, 299, 1972.
31. VON KOEPPEN A., EMERLE G. A., NISHIO K. AND METZ B. A. Applying Pollution Control Technology to Cooling Water Treatment Wright. Chemical Corp. Chicago, 1972.
32. LIZLOVS E. A. *Corrosion* 32, 263, 1976.
33. ROBITAILLE D. R. *Mater. Perform.* 15, 40, 1976
34. KRASILSCHIKOV A. I. *Zaschita Metallov, Tom 1*, 152, 1965.
35. SCHROEDER C. D. *Australian Chemical Engineering*. June 13, 1972.
36. ROSENFELD I. L. *Inhibitory Korrozii. M. "Jimia".* 1977.
37. IAKOVLEV B. P. *Sibirskii Vestnik selsko-joziaistvennoi nauki*, No. 3, 1973.
38. EFREMOV A. P., DOROFEEV A. G., MALUNTSEV V. A. *Korrozia i zaschita v neftegaz-promyschlennosti* No. 10, 1974.
39. HOAR T. P. AND EVANS U. R. *J. Chem. Soc.* 1932, 1953.
40. EVANS U. R. *Soluble Inhibitors. Ind. and Eng. Chem.* 37, 1945.
41. MAYNE J. E. AND PRYOR M. J. *J. Chem. Soc.* 1831, 1953.
42. ROZENFELD I. L. "Zamestiteli korrozii v neutralnij sredaj". M. Izd. A. N., S.S.S.R. 1953.

43. UHLIG H. H. *Chem. Eng. News.* 24, 3154, 1946.
44. BRASHER D. M. *British Corrosion Journal* 2, 5, 1967.
45. PRAZAK M. AND CIHAL V. *Corrosion Science* 2, 71, 1962.
46. LIZLOVS E. A. *Corrosion* 22, 297, 1966.
47. LIZLOVS E. A. AND BOND A. P. *J. Electrochem. Soc.* 118, 22, 1971.
48. LISLOVS E. A. AND BOND A. P. *J. Electrochem. Soc.* 122, 719, 1975.
49. BRIGHAM R. J. *Corrosion* 28, 177, 1972.
50. BRIGHAM R. J. AND TOZER E. W. *Corrosion* 29, 33, 1973.
51. ROCKEL M. B. *Corrosion* 29, 393, 1973.
52. RHODIN T. N. *Corrosion* 12, 123 t y 465, 1956.
53. BARNES G. J., ALDEY A. W. AND JERNER R. C. *J. Electrochem. Soc.* 119, 684, 1972.
54. LUMSDEN J. B. AND STACHLE R. W. *Scr. Met.* 6, 1205, 1972.
55. ROBERTSON W. D. *Chem. Engineering* 57, 290, 1950.
56. LATIMER W. M. "The oxydation states of the elements", 235-237. Prentice Hall, New York, 1938.
57. CARTLEDGE G. H. *Corrosion* 24, 223, 1962.
58. KAVANOV B. K. *Elektrojmia metallov i adsorbtsia*. Izd. "Nauka" M. 140, 1966.
59. KOLOTYRKIN IA. M. *Zaschita metallov*, Tom, 3, 131, 1967.
60. MAZO A. A., MARSCHIAKOV I. K., KOROLEVA T. I., KARAVAeva R. P. Sb. "Teoria i praktika soobtsionnij processob, vyp. 5, Voronezh, 1971.
61. SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z., ORANOVSKA G. *Zaschita metallov*, Tom 8, 1972.
62. VUKASOVICH M. AND ROBITAILLE D. R. *Journal of the Less Common Metals.* 54, 1977.
63. KODAMA T. AND AMBROSE J. R. *Corrosion* 33, 1977.
64. HESS W. A. *Corrosion* 16, 18, 1960.
65. FARNSWORTH N. B. AND ROBERTSON R. S. *Mater. Prot.* 5, 15, 1966.
66. DONOHUE J. M. AND SARNO C. V. *Mater. Prot. Performance* 10, 19, 1971.
67. FAIRHALL L. F., DUNN R. C., SCHARPIESS N. E., PRITCHARD E. A. U. S. Public Health Serv. Pub. 293, 1945.
68. ANDERSON A. J. *J. Australian Inst. Agr. Sc.* 8, 73, 1942.
69. Chemical and Engineering News. Apr. 26, 17, 1976.

70. NEENAN M. Proceedings of the Soil Scientists Soc. of Fla. 13, 178, 1953.
71. Federal Hazardous Substances Labeling Act. Public Law 86-710, 1960.
72. Occupational Safety and Health Act. Public. Law 91-596, 1970.
73. SAX N. I. "Dangerous properties of industrial materials". Reinhold Pub. Corp. New York, 913, 1957.
74. ROBITAILLE D. R., BILEK J. G. *Chemical Engineering* 83, 1976.