

ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΑΝΑΣΤΟΛΕΩΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΕ ΜΕΤΑΛΛΙΚΕΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ

Ελένη Ντάφλου

Χημικός Μηχανικός, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Αντώνης Καραντώνης

Δρ Χημικός, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Γεώργιος Μπατής

Καθηγητής ΕΜΠ, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Τομέας Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών

Λέξεις κλειδιά: Πτητικοί αναστολείς διάβρωσης, Προσρόφηση, Ισόθερμη Langmuir

ΠΕΡΙΛΗΨΗ:

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη του μηχανισμού δράσης των πτητικών αναστολέων διάβρωσης στην διεπιφάνεια μετάλλου –αναστολέα. Η δράση της αναστολής της διάβρωσης σε επιφάνεια σιδήρου μελετήθηκε σε διαλύματα αναστολέα-NaCl με τη χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων όπως αυτή της Ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας σύνθετης αντίστασης (EIS) της κυκλικής βολταμετρίας και της τεχνικής Tafel. Επίσης μελετήθηκαν και καθορίστηκαν οι παράμετροι προσρόφησης μέσω της ισόθερμης καμπύλης που ακολουθεί το φαινόμενο.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η χρήση οργανικών αναστολέων στην σύνθεση των αντιδιαβρωτικών επιστρωμάτων είναι από τις πιο κοινές μεθόδους για την προστασία των μεταλλικών επιφανειών έναντι της ατμοσφαιρικής διάβρωσης. Ειδικότερα, οργανικοί αναστολείς χρησιμοποιούνται για την προστασία του χάλυβα, που αποτελεί ένα από τα βασικότερα δομικά υλικά και η φθορά του εξαιτίας της διάβρωσης έχει ιδιαίτερη σημασία τόσο λόγω του αξιόλογου οικονομικού κόστους όσο και από την πλευρά της συμπεριφοράς των κατασκευών.

Η προστασία των αντιδιαβρωτικών επιστρωμάτων βασίζεται είτε στην παρεμπόδιση της επαφής της επιφάνειας του χάλυβα με το διαβρωτικό

περιβάλλον (barrier effect), είτε στην φυσική ή χημική αλληλεπίδραση αναστολέων διάβρωσης με την επιφάνεια του και τον σχηματισμό λεπτών προστατευτικών επιστρώματων ή και τα δύο (Batis,G., et all, 2000, Zubielewicz,M., et all, 2004). Οι αναστολές διάβρωσης που βρίσκονται σε αυτά τα επιστρώματα σε ιοντική μορφή δημιουργούν ένα προστατευτικό στρώμα ιόντων στην επιφάνεια του χάλυβα, που παρεμποδίζει την ηλεκτροχημική αλληλεπίδραση μεταξύ ανοδικών και καθοδικών περιοχών του μετάλλου.

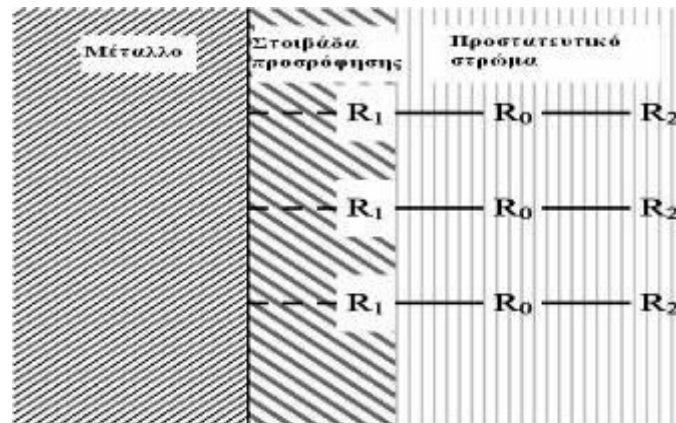
Τις τελευταίες δεκαετίες η χρήση μη τοξικών επιστρώματων ανέδειξε ως επιστρώσεις ιδιαίτερης σημασίας αυτές που περιέχουν τους ονομαζόμενους πτητικούς αναστολές διάβρωσης (Vapor Phase Corrosion Inhibitors, VpCI) (Miksic,B.A., et all, 1980).

Ως πτητικοί αναστολές διάβρωσης ορίζονται οι ενώσεις ή μείγματα ενώσεων (συνήθως οργανικών - βάση αμίνης, διαλυτές στο νερό) με υψηλή τάση ατμών ($10^{-7} - 10^{-2}$ mmHg) που μπορούν να αποτρέψουν την ατμοσφαιρική διάβρωση μεταλλικών υλικών. Είναι αναστολές δευτεροταγούς ηλεκτρολυτικού στρώματος οι οποίοι έχουν αξιόλογη υψηλή τάση ατμών σε ατμοσφαιρικές συνθήκες, επιτρέποντας έτσι την συνεχή ροή - μεταφορά ιόντων του αναστολέα σε μορφή ατμών. Ένα σημαντικό πλεονέκτημα των VpCI είναι ότι οι προστατευτικοί ατμοί διαχέονται σε όλα τα σημεία της μεταλλικής επιφάνειας που είναι δύσκολο να προσεγγιστούν με άλλους τρόπους.

Οι αναστολές VpCI έχουν επίσης την ιδιότητα να δημιουργούν ένα λεπτό μονομοριακό προστατευτικό στρώμα πάνω στην μεταλλική επιφάνεια παρεμποδίζοντας έτσι την αλληλεπίδραση διαβρωτικών μορίων με την επιφάνεια του μετάλλου. Το μοριακό αυτό στρώμα σχηματίζεται τόσο στις ανοδικές όσο και στις καθοδικές περιοχές της επιφάνειας του μετάλλου εμποδίζοντας την διάβρωση του και αποκαθίσταται ή αυτο-αναπληρώνεται με περαιτέρω συμπύκνωση των ατμών (Furman,A.Y., et al, 2004, Chandler,C.J., et al, 2002, Prenosil,M., 2001, Estevao,L.R.M., et al, 2001). Στην περίπτωση πτητικών ενώσεων με βάση τις αμίνες ο σχηματισμός του δεσμού με την μεταλλική επιφάνεια επιτυγχάνεται μέσω του αζώτου της αμίνης το οποίο έχει δύο ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία προσελκύονται στην πολική μεταλλική επιφάνεια. Αυτή η έλξη στην μεταλλική επιφάνεια επιτρέπει στο υπόλοιπο μόριο του αναστολέα που είναι υδροφοβικό να απωθεί την υγρασία και να επιβραδύνει σε σημαντικό βαθμό την διάβρωση. Οι υδροφοβικές ιδιότητες των πτητικών αναστολέων επιτρέπουν τη δράση τους ως ρυθμιστικά διαλύματα που διατηρούν αλκαλικό pH στη διεπιφάνεια μετάλλου-αναστολέα. Ο προτεινόμενος μηχανισμός δράσης δίνεται στην εικόνα. 1.

Σύμφωνα με αυτό τον μηχανισμό η ομάδα R1 του μορίου του αναστολέα είναι υπεύθυνη για την δημιουργία σταθερού δεσμού με την μεταλλική επιφάνεια. Η ομάδα R2 καθορίζει το πάχος και την ικανότητα της προστασίας του σχηματιζόμενου μονομοριακού στρώματος (Bastidas,

D.M., et al, 2005). Η προσρόφηση καθορίζεται κυρίως από την δομή του μορίου του αναστολέα του οποίου η ανασταλτική ικανότητα εξαρτάται από το είδος της διάδρασης της μεταλλικής επιφάνειας και της μοριακής δομής του αναστολέα.



Εικόνα 1. Προτεινόμενος μηχανισμός δράσης πτητικών αναστολέων διάβρωσης (VpCI).

Αντικείμενο της εργασίας αυτής είναι η μελέτη του βαθμού προστασίας της επιφάνειας σιδήρου (ο οποίος αποτελεί το κύριο συστατικό του δομικού χάλυβα) με τη χρήση πτητικού αναστολέα διάβρωσης. Ειδικότερα διερευνήθηκε η δυνατότητα προσρόφησης του αναστολέα στην μεταλλική επιφάνεια από ηλεκτρολυτικά διαλύματα που περιείχαν αναστολέα σε συγκεντρώσεις αντίστοιχες με αυτές που μπορεί να προστεθεί σε αντιδιαβρωτικά επιστρώματα. Επίσης, προσδιορίστηκε ο βαθμός προστασίας που παρέχει ο αναστολέας και η εξάρτηση από την συγκέντρωσή του στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Τέλος, προσδιορίστηκε το κλάσμα επικάλυψης της επιφάνειας από τον αναστολέα, η εξάρτηση του κλάσματος επικάλυψης από την συγκέντρωση και η κινητική της προσρόφησης.

2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΕΚΤΙΜΗΣΗΣ ΤΟΥ ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Ο πτητικός αναστολέας που μελετήθηκε είναι ένας οργανικός αναστολέας που χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο σε υδατοδιαλυτά επιστρώματα ή επιστρώματα διαλύτου, για την προστασία διάφορων κοινής χρήσεως μετάλλων.

Για τη μελέτη του μηχανισμού προσρόφησης του αναστολέα χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων πτητικού αναστολέα (0% , 0.5%, 1%, 2%, 3% και 4%) σε υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.β.

Για την διερεύνηση του βαθμού προστασίας του αναστολέα στις διάφορες συγκεντρώσεις χρησιμοποιήθηκαν οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι της κυκλικής βολταμετρίας, η τεχνική Tafel και η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (EIS).

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε ηλεκτρολυτικό κελί τριών ηλεκτροδίων, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Ως ηλεκτρόδιο εργασίας χρησιμοποιήθηκε σύρμα καθαρού σιδήρου (99,9+ %, διάμετρος 1 mm) το οποίο εγκιβωτίστηκε σε εποξειδική ρητίνη, κυλινδρικού σχήματος με διάμετρο 140 mm, με τρόπο ώστε μόνο μία επιφάνεια δίσκου του μετάλλου διαμέτρου 1mm να βρίσκεται σε επαφή με το ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο κεκορεσμένου καλομέλανα (SCE) και ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο μία ράβδος άνθρακα διαμέτρου 6,25 mm.

Η πειραματική διάταξη για την διεξαγωγή των ηλεκτροχημικών μετρήσεων της κυκλικής πόλωσης και της τεχνικής Tafel περιελάμβανε Ποτενσιοστάτη/ γαλβανοστάτη της EG &G Princeton Applied Research, Model 263A. Η εφαρμογή του τριγωνικού παλμού έγινε μέσω του ποτενσιοστάτη ενώ για την καταγραφή του ρεύματος χρησιμοποιήθηκε παλμογράφος Yokogawa DL708E. Η ταχύτητα σάρωσης για την κυκλική βολταμετρία ήταν 5 mV/s και για την τεχνική Tafel 0.1 mV/s. Για την επεξεργασία των ηλεκτροχημικών αποτελεσμάτων της τεχνικής Tafel χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Powersuit/Powercorr.

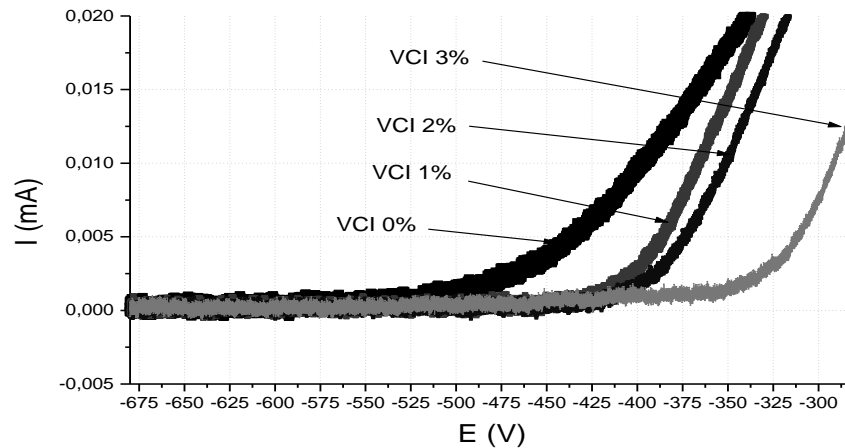
Οι μετρήσεις της EIS έγιναν με γεννήτρια επιβολής ημιτονοειδών παλμών δυναμικού, Solatron SI 1260. Για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό Zview και Zplot. Το πλάτος του ημιτονοειδούς παλμού του δυναμικού ήταν 10 mV για εύρος συχνοτήτων 10^{-2} - 10^3 Hz.

3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.1 Κυκλική Βολταμετρία

Προκειμένου να διαπιστωθεί αν ο αναστολέας VpCI μπορεί να προσροφηθεί στην επιφάνεια του σιδήρου, χρησιμοποιήθηκε η τεχνική της κυκλικής βολταμετρίας. Το δυναμικό έναρξης της γραμμικά μεταβαλλόμενης με το χρόνο σάρωσης του δυναμικού που επιβλήθηκε στο ηλεκτρόδιο εργασίας επιλέχθηκε να είναι το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος, $E_i = -0.683$ V. Η φορά της σάρωσης αντιστρέφεται στα 0.2 V και επαναφέρεται στην αρχική τιμή E_i . Η ένταση του ρεύματος

καταγράφεται στη διάρκεια της σάρωσης ως συνάρτηση του δυναμικού που επιβάλλεται. Η καμπύλη $I - E$ για μηδενική συγκέντρωση αναστολέα αποτελούσε την καμπύλη αναφοράς. Στην περίπτωση που ο αναστολέας προσροφάται στην μεταλλική επιφάνεια, η ένταση του ρεύματος θα μειώνεται σε σχέση με την καμπύλη αναφοράς, δεδομένου ότι λόγω της προσρόφησης μειώνεται η ελεύθερη μεταλλική επιφάνεια που μπορεί να ηλεκτροδιαλυθεί.



Εικόνα 2. Κυκλικά βολταμογραφήματα (ανοδική σάρωση) για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων $VpCI$.

Στην εικόνα 2 παρουσιάζονται οι καμπύλες $I - E$ (ανοδική σάρωση) για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων $VpCI$ στο διάλυμα. Όπως φαίνεται στην εικόνα αυτή, στην περίπτωση της καμπύλης αναφοράς 0% $VpCI$, η αύξηση της έντασης του ρεύματος αρχίζει σε δυναμικό $E = -500$ mV. Παρουσία αναστολέα το δυναμικό στο οποίο αρχίζει η ροή του ρεύματος αυξάνει. Από τα διαγράμματα συμπεραίνεται ότι ο αναστολέας προσροφάται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σχηματίζοντας ένα επιφανειακό στρώμα που επιβραδύνει την ηλεκτροδιάλυση του μετάλλου. Επίσης η βέλτιστη επιβράδυνση επιτυγχάνεται για συγκέντρωση αναστολέα 3%.

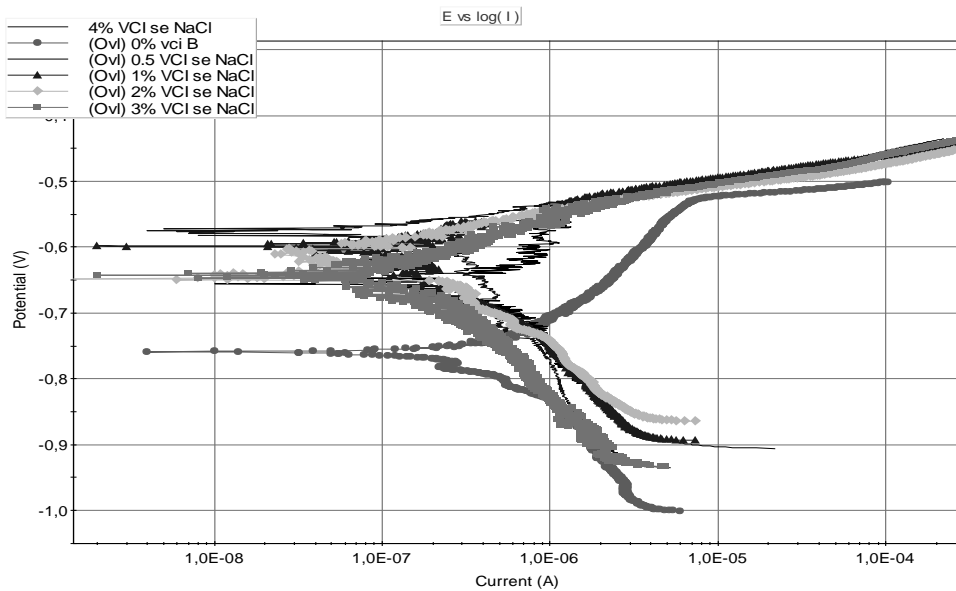
3.2 Τεχνική Tafel

Στην τεχνική Tafel το δυναμικό μεταβάλλεται με σταθερή ταχύτητα και εκτείνεται στα 250 mV τόσο στην καθοδική όσο και στην ανοδική περιοχή σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης και καταγράφεται η μεταβολή της έντασης του ρεύματος. Η τεχνική Tafel χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση του βαθμού προστασίας (η) μέσω του υπολογισμού της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης I_{corr} .

$$n(\%) = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad (1)$$

όπου I_{corr} οι τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης χωρίς τον πτητικό αναστολέα και $I_{corr(inh)}$ με τον πτητικό αναστολέα (Bentiss, F. et al, 2000).

Στην εικόνα 3 παρουσιάζονται οι καμπύλες Tafel για διάφορες τιμές συγκέντρωσης VpCl. Οι τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης σε κάθε συγκέντρωση αναστολέα, η ανοδική σταθερά Tafel (b_a) και η καθοδική σταθερά Tafel (b_c) και ο βαθμός προστασίας ($n\%$) παρουσιάζονται πίνακα 1.



Εικόνα 3. Καμπύλες Tafel για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων VpCl

Πίνακας 1. Συγκριτικές παράμετροι της τεχνικής Tafel

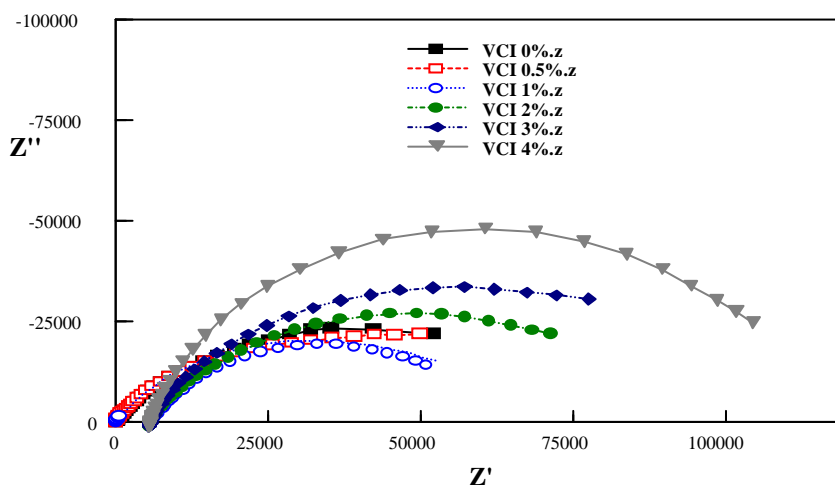
Συγκέντρωση πτητικού αναστολέα	I _{corr}	bc	ba	n%
0%	0.6228	198.54	150.67	---
0.5%	0.2058	184.31	120.23	66.95
1%	0.1019	105.81	88.32	83.63
2%	0.0283	45.67	45.28	95.45
3%	0.0237	27.70	52.36	96.19
4%	0.1190	124.33	45.15	80.89

Από τις τιμές της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης και τον βαθμό προστασίας φαίνεται ότι η βέλτιστη συγκέντρωση για την προστασία της μεταλλικής επιφάνειας είναι 3%.

3.3 Ηλεκτροχημική Φασματοσκοπία Σύνθετης Αντίστασης

Σύμφωνα με την μέθοδο EIS, καταγράφεται η απόκριση του συστήματος $I=I_0\sin(\omega t + \Phi)$ όταν εφαρμοστεί μια μικρού πλάτους ημιτονοειδής τάση $E = E_0\sin\omega t$ για ένα προκαθορισμένο εύρος συχνοτήτων ω .

Η EIS χρησιμοποιήθηκε για την εκτίμηση παραμέτρων όπως η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας C_{dl} και τον προσδιορισμό του βαθμού κάλυψης της επιφάνειας (θ) από τον αναστολέα. Ο προσδιορισμός του βαθμού κάλυψης θα επιτρέψει τον προσδιορισμό της ισόθερμης προσρόφησης.



Εικόνα 4. Καμπύλες Nyquist για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων VpCI.

Στην εικόνα 4 παρουσιάζονται συγκριτικά τα διαγράμματα Nyquist για διάφορες τιμές συγκεντρώσεων του VpCI. Από τα διαγράμματα αυτά προκύπτει ότι η σύνθετη αντίσταση του συστήματος εξαρτάται από την συγκέντρωση του VpCI.

Στον πίνακα 2 παρουσιάζονται οι τιμές της αντίστασης πόλωσης R_p και της χωρητικότητας της διπλοστοιβάδας C_{dl} για διάφορες τιμές συγκέντρωσης του αναστολέα. Η μέγιστη τιμή R_p και συνεπώς η μέγιστη προστασία από τη διάβρωση εμφανίζεται για συγκέντρωση 4%. Επίσης σημειώνεται ότι οι διαφορές της R_p για συγκεντρώσεις 3% και 4% είναι πολύ μικρές, συνεπώς η βέλτιστη περιοχή συγκεντρώσεων βρίσκεται μεταξύ των συγκεντρώσεων αυτών.

Πίνακας 2. Συγκριτικές παράμετροι της τεχνικής EIS

Συγκέντρωση πτητικού αναστολέα	R_p (Ω)	C_{dl} (F)
0%	81445	3.9565 E-5
0.5%	88439	8.0572 E-6
1%	65776	7.3640 E-6
2%	98834	6.5413 E-6
3%	1.145E5	4.4992 E-6
4%	1.256E5	2.4251 E-6

3.4 Ισόθερμη Προσρόφησης

Αν η προσρόφηση του αναστολέα ακολουθεί την ισόθερμη προσρόφησης Langmuir τότε ο βαθμός κάλυψης της επιφάνειας θ δίνεται από την σχέση (2) (Bentiss, F. et al 2000, Aramaki, K., et al 1987),

$$\theta = \frac{bC_{inh}}{1 + bC_{inh}} \quad (2)$$

όπου b ο συντελεστής ρόφησης και C_{inh} η συγκέντρωση του αναστολέα στο διάλυμα. Η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας C_{dl} συνδέεται με το βαθμό κάλυψης της επιφάνειας θ σύμφωνα με τη σχέση (3),

$$C_{dl,\theta} = (1 - \theta)C_{dl}^0 + \theta C_{dl}^s \quad (3)$$

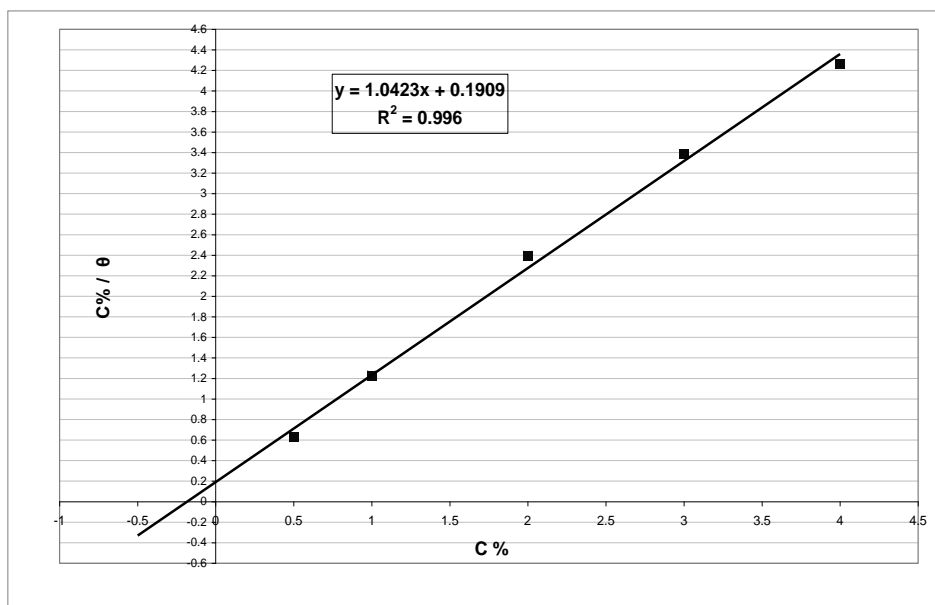
όπου $C_{dl,\theta}$ είναι η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας παρουσία αναστολέα, C_{dl}^0 η χωρητικότητα της διπλοστοιβάδας χωρίς αναστολέα, και C_{dl}^s είναι η

χωρητικότητα για ελάχιστη κάλυψη της επιφάνειας από τον αναστολέα. Για πολύ μικρές τιμές C_{dl} η σχέση (3) γίνεται,

$$\theta = 1 - C_{dl,\theta} / C_{dl}^0 \quad (4)$$

Από την σχέση (2) φαίνεται ότι αν η προσρόφηση του αναστολέα ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir τότε η συνάρτηση του κλασματος C_{inh} / θ ως προς C_{inh} θα είναι γραμμική.

Η εξάρτηση του C_{inh} / θ ως προς C_{inh} για τον αναστολέα VpCI παρουσιάζεται στην εικόνα 5. Είναι φανερό ότι η εξάρτηση αυτή είναι γραμμική και η προσρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη Langmuir.



Εικόνα 5. Ισόθερμη προσρόφησης Langmuir

4. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο αναστολέας VpCI έχει την ικανότητα να προσροφάται στην επιφάνεια του σιδήρου και να επιβραδύνει την διάβρωσή του. Για περιοχή δυναμικών από $-0,683$ V έως $0,2$ V το ρεύμα που παρατηρείται οφείλεται μόνο στην ηλεκτροδιάλυση του μετάλλου, δηλαδή ο αναστολέας είναι μη ηλεκτροενεργός. Ο βαθμός κάλυψης της επιφάνειας και συνεπώς ο βαθμός προστασίας εξαρτάται από τον λόγο της συγκέντρωσης του αναστολέα προς

την συγκέντρωση των χλωριόντων. Η ελάχιστη τιμή ρεύματος διάβρωσης, δηλαδή ο μέγιστος βαθμός προστασίας επιτυγχάνεται για συγκεντρώσεις αναστολέα 3-4%.

Ο βαθμός επικάλυψης μπορεί να υπολογιστεί μέσω του προσδιορισμού της χωρητικότητας της διπλοστοιβάδας από την τεχνική EIS. Η προσρόφιση του αναστολέα ακολουθεί με ικανοποιητική ακρίβεια την ισόθερμη Langmuir και ως εκ τούτου μπορεί να θεωρηθεί ότι στην επιφάνεια του μετάλλου σχηματίζεται ένα μονομοριακό στρώμα όπου τα μόρια της προσρόφησης ουσίας δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

5. ΑΝΑΦΟΡΕΣ

Aramaki, K., Nishihara, H., “AC impedance studies on relationship between adsorption behaviour of polar organic compounds and anodically polarized nickel and the HSAB principle”. J.Electrochem.Soc. Electrochemical Science and Technology, Vol. 134, No.5 (1987) 1059-1064

Aramaki, K., Hagiwara, M., Nishihara, H., “Adsorption and corrosion inhibition effect of anion plus an organic cation on iron in 1M HClO₄ and the HSAB principle”, J.Electrochem.Soc. Electrochemical Science and Technology, Vol. 134, No.8 (1987) 1896-1901

Bastidas,D.M., Cano,E.& Mora,E.M. “ Volatile corrosion inhibitors: a review”. Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol.52, No 2 (2005) 71-77

Batis G., Rakanta E., Tsampras L., Mougiakos S. & Agnantiari G., 2000. “Corrosion of reinforcing steel”. Journal of Greek Civil Engineers, 280 (2000) 24-30

Bentiss, F., Traisnel, M., Gengembre, L., Lagrenee, M., “Inhibition of acidic corrosion of mild steel by 3,5-diphenyl-4H-1,2,4-triazole”. Applied Surface Science, 161 (2000) 194-202

Chandler, C.J., “Environmentally friendly Volatile Corrosion Inhibitors”. Corrosion NACE, (2002) paper no 01194

Estevao,L.R.M. & Nascimento, R.S.V., “Modifications in the volatilization rate of volatile corrosion inhibitors by means of host-guest systems”. Corrosion Science, 43 (2001) 1133-1153

Furman, A.Y., Kharshan, M. & Chandler, C.J., "Performance and testing of vapour phase corrosion inhibitors", Corrosion NACE, (2004) paper no 04418.

Miksic, B.A. & Miller, R.H., "Fundamental Principles of Corrosion protection with Vapour Phase Corrosion Inhibitors", 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors, Italy (1980)

Prenosil, M., "Volatile Corrosion Inhibitor Coatings". Supplement to Materials Performance (2001) 14-17

Zubielewicz, M. & Gnot, W., "Mechanisms of non-toxic anticorrosive pigments in organic waterborne coatings". Progress in Organic Coatings, 49 (2004) 358-371

