

М.И. Донченко, С.В. Фроленкова, Т.И. Мотронюк

## МЕХАНИЗМ ПАССИВАЦИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ОКСОМЕТАЛЛАТАМИ И ГАЛОГЕНАТАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»

На основании закономерностей анодной и химической пассивации стали предложено разграничение двух групп пассивирующих оксоанионов, которые отличаются адсорбционными и окислительными свойствами: 1 – с центральным атомом галогена (галогенаты), пассивирующее действие которых обусловлено ускорением катодной реакции деполяризации коррозионного процесса за счет собственного восстановления; 2 – с центральным атомом металла (оксометаллаты), способствующие пассивации вследствие необратимой адсорбции и модификации поверхностных оксидных слоёв. Установлено, что при достижении определенной критической концентрации галогенсодержащие оксоанионы обеспечивают самовольную химическую пассивацию стали не только в нейтральных, а и в кислых нитратных растворах, но не имеют последствие. Оксометаллаты, в частности молибдат, обладают более низкими пассивирующими свойствами, но способствуют сохранению пассивного состояния при переносе запассивированной стали в среду с меньшей концентрацией или совсем без пассиватора. Последствие вызвано включением соединений молибдена в пассивные пленки, что доказано методом рентгеновского микроанализа. Смеси оксоанионов разной природы, проявляют синергизм относительно защиты малоуглеродистой стали от коррозии в слабо минерализованной воде, ацетатных антифризных и кислых нитратных растворах. При использовании таких смесей степень защиты стали достигает 98–99%. Такие комбинированные пассивирующие ингибиторы являются экологически безопасными и могут быть полноценной заменой традиционным токсичным хроматам и нитриатам. Исходя из электрохимических и коррозионных исследований стабильности пассивных пленок, обоснованы составы растворов на основе нитратов, ацетатов, тетраборатов и режимы формирования на стали модифицированных оксидных покрытий, устойчивых в условиях атмосферной коррозии.

**Ключевые слова:** пассивация, электровосстановление, деполяризатор, оксометаллаты, галогенаты, пассивная плёнка, последствие, конверсионные пленки.

### Вступление

Пассивирующая способность оксоанионов типа  $\text{CrO}_4^{2-}$  используется для защиты металлов от коррозии в жидких средах [1], для предотвращения растворения металла – основы при снятии гальванических покрытий, для создания защитных пленок, замедляющих атмосферную коррозию алюминия, магния, цинка, цинковых и кадмиевых покрытий [2,3], и т.д. С другой стороны, пассивация металлов в присутствии оксоанионов может препятствовать очистке сточных вод методами электрокоагуляции и цементации из-за ухудшения работы растворимых анодов. Изучение механизма пассивации металлов оксоанионами необходимо для управления упомянутыми выше процессами, а также для замены токсичных хроматов на экологически

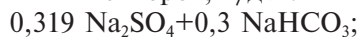
безопасные оксоанионы.

В данной работе поставлена задача – исследование анодной и химической пассивации углеродистой стали в присутствии оксометаллатов ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ) и галогенатов ( $\text{IO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ) и разработка способа защиты стали от коррозии с помощью этих пассиваторов в водных растворах, а также в атмосферных условиях.

### Экспериментальная часть

Объектами исследований были стали марок 08кп и Ст.3 в следующих растворах:

– слабоминерализованная вода, рекомендованная стандартами для оценки защитного действия ингибиторов, г/дм<sup>3</sup>:



– ацетатные антифризные растворы на ос-

нове 40%  $\text{CH}_3\text{COOK}$ ;

- кислые нитратные растворы (0,5 М  $\text{NaNO}_3 + \text{HNO}_3$ , pH 1–2);
- сульфатные растворы (0,5 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , pH 0,8–6,5);
- буферный раствор буры – 3,8 г/дм<sup>3</sup>  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , pH 9,27 при 18°C.

Для изучения пассивирующего действия оксоанионов использовали следующие электрохимические методики:

- поляризационные измерения (прямой и обратный ход анодных и катодных кривых в растворах с различным показателем pH);

- измерение бестокового потенциала стали при изменении концентрации оксоанионов и при переносе запассивированного образца в воду без пассиватора;

- оценка времени активации запассивированного образца при отключении анодной поляризации.

Для проведения экспериментов использовали потенциостат ПИ-50-1-1. Величины потенциалов измерены и приведены относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

Скорость коррозии стали без и в присутствии пассиваторов определяли массометрическим методом (весы ВЛП-200, точность  $5 \cdot 10^{-5}$  г), методом поляризационного сопротивления (прибор Р – 5126), а также по пересечению частных поляризационных кривых (ПК) коррозионного процесса.

Включение пассиваторов в защитную пленку оценивали с помощью электронного микроскопа с рентгеновским микроанализатором РЭМ–103 в ИСМ АН Украины.

#### **Результаты и их обсуждение**

Поляризационные измерения в слабоминерализованной воде показали, что при одной и той же молярной концентрации оксоанионов  $2,42 \cdot 10^{-3}$  М (пассивирующая концентрация молибдата натрия в дистиллированной воде – 0,5 г/дм<sup>3</sup>), все оксометаллаты тормозят анодное растворение стали в активной области. Молибдаты, ванадаты и вольфраматы сдвигают потенциал пассивации в отрицательную сторону, т.е. способствуют анодной пассивации (в отличие от хроматов и перманганатов). Однако в отсутствие поляризации сталь корродирует в активном состоянии с замедленной стадией диффузии растворенного кислорода, как и в воде без оксоанионов. При этом торможение коррозии незначительно.

В отличие от оксометаллатов, галогенаты вызывают самопроизвольную (т.н. химическую) пассивацию стали, о чем свидетельствует сдвиг бестокового потенциала в положительную сторону примерно на 0,5 В и замедление коррозии почти на два порядка. Поведение пассивной

стали в растворах без и в присутствии пассиватора аналогично, что подтверждает известное утверждение, что пассивные пленки в основе своей представляют оксиды железа  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

В принципе, самопассивация стали в минерализованной воде достигалась в присутствии любого из исследованных оксоанионов, если концентрацию его повышали до определенного критического значения ( $C_{\text{кр}}$ ). Величина  $C_{\text{кр}}$  увеличивалась в ряду:



Подобное преимущество молибдатов перед другими оксометаллатами отмечено во многих средах. Это касается, например питтинговой коррозии нержавеющей стали в воде [1]. К тому же, молибдат считается самым безопасным оксоанионом – ингибитором с точки зрения экологии.

Более эффективное пассивирующее действие галогенатов по сравнению с оксометаллатами может объясняться разницей в их окислительной способности, которую можно оценить по реакции электрохимического восстановления оксоанионов. Известно, что необходимым условием самопассивации металла является превышение катодного тока восстановления деполяризатора над критическим током пассивации:  $i_{\text{к}} > i_{\text{а кр}}$ . Поскольку ток восстановления кислорода, как деполяризатора коррозии стали в воде, значительно меньше анодного тока пассивации стали, то увеличение  $i_{\text{к}}$  обеспечивается реакцией восстановления оксоаниона.

Катодные поляризационные кривые (рис. 1) в нейтральных растворах подтверждают, что галогенаты интенсивно восстанавливаются в области потенциалов пассивной и активной стали, тогда как оксометаллаты начинают восстанавливаться при более отрицательных потенциалах. Более того, в результате адсорбции [4] оксометаллаты тормозят катодный процесс (рис. 1), который является суммой реакций восстановления кислорода, воды и оксидных пленок на поверхности электрода. Известно, что оксометаллаты могут катализировать процесс выделения водорода [5], но в данном случае превалировало тормозящее действие из-за создания адсорбционных слоев. Катализаторами восстановления молибдатов являются катионы аммония [6], анионы уксусной, лимонной кислоты [7], в присутствии которых на поверхности активной стали даже в нейтральной среде получены темные пленки нестехиометрических оксидов молибдена. Пассивные пленки также имели голубоватый оттенок из-за включения продуктов неполного восстановления молибдена.

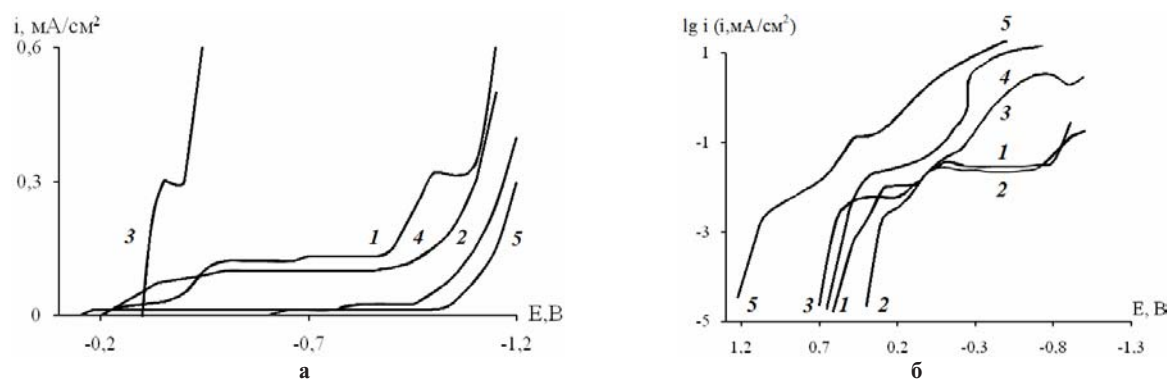


Рис. 1. Катодные кривые стали (а) и платины (б) без добавок и с добавками окислителей (2+5).  
 а – Раствор: боратный буфер с добавлением 0,2 г/дм<sup>3</sup> NaCl. Добавка окислителя в концентрации 5·10<sup>-3</sup> М:  
 1 – 0; 2 – NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>; 3 – KBrO<sub>3</sub>; 4 – Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>; 5 – (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoO<sub>7</sub>.  
 б – Раствор: 0,5 М Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. рН: 6,5 (1–3) и 0,8 (4, 5). Добавка (М): 1 – 0; 2, 4 – 0,03 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>; 3, 5 – 0,03 KBrO<sub>3</sub>

Подкисление раствора ускоряет реакции восстановления оксоанионов, в том числе оксометаллатов (рис. 1,б), поскольку они протекают с участием ионов водорода.

В то же время снижение рН ускоряет еще в большей степени анодную реакцию растворения стали и, соответственно, увеличивает критический ток пассивации металла  $i_{a\text{кр}}$ . Поэтому выполнение условия  $i_k > i_{a\text{кр}}$  затрудняется, что проявляется в повышении критической пассивирующей концентрации галогенатов. Так, в нитратных растворах величина  $C_{\text{кр}}$  равна 0,45 г/дм<sup>3</sup> при рН 7,  $C_{\text{кр}}=1,5$  г/дм<sup>3</sup> при рН 1,7 и резко увеличивается при дальнейшем снижении рН:  $C_{\text{кр}}=5$  г/дм<sup>3</sup> при рН 1,3. Оксометаллаты, как индивидуальные добавки, вовсе не пассивировали углеродистую сталь в таких растворах.

Причиной слабой пассивирующей способности оксометаллатов является высокое перенапряжение их восстановления и более отрицательный, чем у галогенатов равновесный потенциал. Так, равновесный потенциал (относительно хлорсеребряного электрода сравнения) реакции восстановления иона молибдата  $\text{HMoO}_4^-$  до  $\text{MoO}_2$  смещается в отрицательную сторону с повышением рН раствора согласно уравнению:

$$E_p = 0,224 - 0,0886 \text{ рН} + 0,0295 \lg(C_{\text{HMoO}_4})$$

Расчеты показывают, что для концентрации молибдата  $4,88 \cdot 10^{-3}$  М:

$$E_p = -0,204 \text{ В при рН } 3,8;$$

$$E_p = -0,34 \text{ В при рН } 5,3;$$

$$E_p = -0,515 \text{ В при рН } 7.$$

Это согласуется с известным положением о том, что в нейтральных растворах молибдаты не пассивируют сталь без введения дополнитель-

ных деполяризаторов [8,9].

Итак, эффективными пассивирующими ингибиторами растворения углеродистой стали в нейтральных и слабокислых нитратных растворах являются галогенаты. Но следует учесть, что пассивация металлов деполяризаторами считается опасным способом защиты металлов от коррозии, поскольку при нарушении пассивности металла и перехода металла в активное состояние добавки могут превратиться в стимуляторы коррозии из-за увеличения скорости катодной реакции деполяризации [10]. Действительно, при коррозии «активной» стали бромат не только не подавляет, но и ускоряет коррозионный процесс. Например, при введении 0,03 М бромата в 0,5 М сульфата натрия (рН 6,5) скорость коррозии стали увеличилась почти в 30 раз [11] (от  $4,72 \cdot 10^{-6}$  до  $1,35 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup>). Подобное превращение пассиваторов в стимуляторы коррозии отмечалось для  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  в 0,05 М серной кислоте [12]. В отличие от этого, молибдат, даже не обеспечивая пассивацию, несколько тормозил коррозию стали в активном состоянии, как это наблюдалось и в работах других исследователей [12,13].

Наиболее эффективными ингибиторами пассивирующего типа оказались смеси галогенатов и оксометаллатов, которые проявляют синергизм: скорость коррозии стали ( $i_{\text{кор}}$ ) уменьшается на три порядка по сравнению с растворами без добавок. При этом природа замедленной стадии коррозионного процесса изменяется: вместо катодного диффузионного контроля по кислороду возникает анодный контроль с замедленной стадией растворения стали в пассивном состоянии. Поэтому особое значение приобретает стабильность пассивного состояния и величина тока полной пассивации  $i_{\text{пп}}$ .

Стабильность пассивных пленок важна не только для длительного сохранения пассивного состояния металлов в жидкой коррозионной

среде, но и для создания конверсионных пленок с целью межоперационной защиты стали от атмосферной коррозии. Устойчивость анодных пассивных пленок оценивали по обратному ходу анодных ПК от потенциалов пассивной области  $E=+0,8$  В до стационарного потенциала стали ( $E\approx-0,7$  В). Оказалось, что только молибдат полностью предотвращает активацию стали. Остальные оксометаллаты вызывают активацию стали, хотя скорость ее анодного растворения значительно меньше, чем при снятии прямого хода ПК. Это говорит о стабилизации оксидных пассивных пленок из-за модификации их соединениями металлов.

Пассивные пленки, образованные в присутствии галогенатов, практически не имели последействия. Кроме того, в присутствии бромата на анодной ПК в минерализованной воде возникала «петля», характерная для пробоя пассивной пленки – питтингообразования [14]. В кислых нитратных растворах такого отрицательного явления не наблюдалось из-за окислительных свойств нитрат – ионов.

Последействие защитных пленок, образованных при химической пассивации стали, оценивали по поведению образцов при уменьшении концентрации оксоаниона и при переносе в раствор вовсе без пассиваторов – в дистиллированную или водопроводную воду, в боратный буфер с добавками хлорид ионов. И в этом случае наибольшее последействие обеспечил молибдат. Рентгеновский микроанализ подтвердил наличие молибдена на поверхности запассивированной стали, в отличие от бромата.

Таким образом, разграничено два типа оксоанионов, отличающихся по механизму пассивирующего действия. Галогенаты ускоряют катодную реакцию деполаризации коррозионного процесса за счет собственного восстановления в широком диапазоне рН растворов и обуславливают выполнение условия пассивации  $i_k > i_{a,кр}$ . Влияние оксометаллатов в большей степени связано с их адсорбцией, торможением анодного процесса растворения стали и модификацией пассивных оксидных плёнок, что обеспечивает стабилизацию и последействие пассивных пленок. «Залечивание» молибдатами дефектов оксидных пленок отмечено в [13,15].

Следует отметить, что синергизм, подобный выявленному в смесях молибдата с галогенатами, реализуется и в смеси молибдата с нитритом, который также легко восстанавливается на стали и способствует пассивации [13].

Используя представления о разных типах оксоанионов – пассиваторов, рекомендовано следующее их использование. Смеси молибдатов и йодатов (броматов) целесообразно применять в качестве ингибиторов коррозии стали в

замкнутых нейтральных средах, например, в системах водного охлаждения, в ацетатных антифризных растворах, а также в слабокислых нитратных растворах. Молибдаты не только способствуют стабилизации пассивной пленки, но и значительно уменьшают ток полной пассивации, т.е. тормозят растворение стали в пассивном состоянии.

Включение соединений молибдена в оксидные пленки и торможение электродных реакций на пассивной стали свидетельствует о том, что адсорбция происходит как на железе, так и на его оксидах. Поэтому молибдат является необходимой составляющей растворов для формирования модифицированных защитных конверсионных пленок, устойчивых в условиях атмосферной коррозии. Введение галогенатов в конвертирующие растворы целесообразно в тех случаях, когда молибдат как индивидуальная добавка не обеспечивает перехода стали в пассивное состояние, например, в растворах, содержащих хлорид-, сульфат-ионы или другие активаторы, в кислых средах.

Полученные результаты послужили основой для создания растворов для формирования конверсионных пленок на основе нитратов, ацетатов и тетраборатов, содержащих пассивирующие оксоанионы. Так, пленки (рис.2), сформированные в течение 20 мин погружением в раствор состава (г/дм<sup>3</sup>):



сохраняют защитные свойства при атмосферной коррозии до 12 месяцев. Защитные свойства конверсионных пленок были подтверждены ускоренным методом испытаний в климатической камере при периодическом смачивании поверхности и методом поляризационного сопротивления в условиях конденсации влаги.

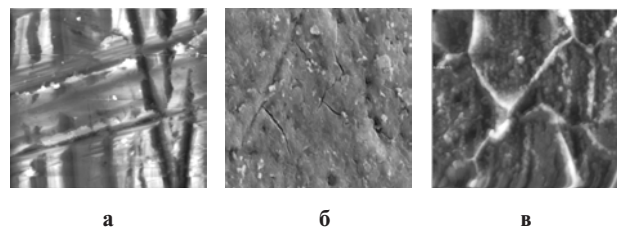


Рис. 2. Поверхность стали без пассивации (а) и запассивированной в конвертирующем растворе (б,в).

Площадь сканирования: 1,2×1,2 мм  
 Состав пассивирующего раствора, г/дм<sup>3</sup>:  
 б – 3,8Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·5H<sub>2</sub>O+3,1Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ;  
 в – 7,0Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>+3,0KBrO<sub>3</sub>+4,0Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>

### Выводы

Разработанные комбинированные пассиваторы являются альтернативой экологически



опасным хромсодержащим соединениям, не уступают по защитному действию известным органическим ингибиторам и, в отличие от последних, не требуют специального синтеза.

Сравнительный анализ пассивации малоуглеродистой стали под действием оксоанионов разной природы при их одинаковой мольной концентрации показал, что наиболее эффективными пассиваторами являются оксоанионы с центральным атомом галогена ( $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ), а наиболее стабильные плёнки формируются под действием молибдатов. Причина эффективного пассивирующего действия галогенатов — их высокая окислительная способность и преобладание катодного тока восстановления оксоанионов над критическим током анодной пассивации стали. Действие оксометаллатов в большей степени обуславливается их адсорбцией на поверхности металла, торможением его анодного растворения и включением в поверхностную оксидную плёнку. Смесь галогенатов и оксометаллатов проявляет синергизм при защите металла от растворения в водных растворах и в условиях атмосферной коррозии.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alentejano C., Aoki V. Localized corrosion inhibition of 304 stainless steel in pure water by oxyanions tungstate and molybdate // *Electrochim.Acta.* — 2004. — Vol.49. — № 17-18. — P.2779-2785.
2. Кузнецов Ю.И. Ингибиторы коррозии в конверсионных покрытиях. III // *Защита металлов.* — 2001. — Т.37. — № 2. — С.119-125.
3. Данилов Ф.И., Скарн Ю.Е., Вакуленко В.М. Формирование танатных конверсионных покрытий на цинке из растворов различного анионного состава // *Вопр. химии и хим. технологии.* — 2003. — № 5. — С.114-117.
4. Saremi M., Dehghanian C., Mohammadi Sabet M. The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water // *Corrosion Science.* — 2006. — Vol.48. — №.6. — P.1404-1412.
5. Борзенко М.И., Цирлина Г.А., Петрий О.А. Адсорбция вольфраматов на ртутом электроде // *Электрохимия.* — 2000. — № 36. — С.509-512.
6. Кузнецов В.В., М.Р.Павлов, Д.И.Зимаков и др. Электровосстановление молибдат-ионов в растворах содержащих ионы аммония // *Электрохимия.* — 2004. — Т.40, № 7. — С.813-819.
7. Extracting deposition parameters for cobalt-molybdenum alloy from potentiostatic current transients / Gomez E., Kipervasser Z.G., Pellice E. et al. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2004. — Vol.6. — P.1340-1344.
8. Song I.K., Kaba M.S., Barteau M.A. STM investigation of pyridine interaction with heteropoly acid monolayers // *J. Phys. Chem.* — 1996. — Vol.100. — P.17528-17534.
9. Virtanen S., Surber B., Nyland P. Influence of  $\text{MoO}_4^{2-}$  anion in the electrolyte on passivity breakdown of iron // *Corrosion Science.* — 2001. — Vol.43. — № 6. — P.1165-1177.
10. Розенфельд И.Л., Фролова Л.В., Тавадзе Н.Н. Синергетический эффект при защите стали от коррозии неорганическими ингибиторами в нейтральных электролитах // *Защита металлов.* — 1980. — Т.16. — № 2. — С.133-136.
11. *Електрохімічне відновлення іонів молибдату при формуванні захисних конверсійних покриттів на сталі* / Донченко М., Срібна О., Будько С., Фроленкова С. // *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* — 2008. — № 7. — С.587-592.
12. Михайловский Ю.Н., Лукина Н.В. Активация анодного растворения железа и его пассивация в растворах, содержащих перекись // *Защита металлов.* — 1983. — Т.19. — № 6. — С.864-871.
13. Corrosion Inhibition of the Galvanic Couple Copper-Carbon Steel in Reverse Osmosis Water / Carrillo I., Valdez B., Zlatev R. et al. // *International Journal of Corrosion.* — 2011. — article ID 856415. Available at: <http://dx.doi.org/10.1155/2011/856415>.
14. Фроленкова С.В., Донченко М.И. Вплив оксоаніонів на анодну і хімічну пасивацію сталі в слабо мінералізованій воді // *Наукові вісті НТУУ«КПІ».* — 2008. — № 6. — С.119-127.
15. Fujioka E., Nishihara H., Aramaki K. The Inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing  $\text{Cl}^-$  by oxidizing inhibitors. // *Corrosion Science.* — 1996. — Vol.38. — № 11. — P.1915-1933.

Поступила в редакцию 11.03.2016

THE MECHANISM OF MILD STEEL PASSIVATION BY OXOMETALATES AND HALOGENATES IN AQUEOUS SOLUTIONS

M.I. Donchenko, S.V. Frolenkova, T.I. Motronyuk

National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute»

We suggest to separate two groups of passivating oxyanions, that differ in their adsorptive and oxidizing properties, as follows: (i) those with the central atom of halogen (halogenates), their passivating action being determined by the acceleration of a cathode reaction of corrosion process depolarization due to their renewal, and (ii) those with the central atom of metal (oxometalates), which promote passivation because of irreversible adsorption and oxide layers modification. The achievement of a certain critical concentration of halogenates provides spontaneous chemical passivation of steel in neutral and acid nitrate solutions, but this has not any afteraction. Oxometalates, particularly molybdates, are distinguished by lower passivation ability, but they provide maintenance of the passive state when passivated steel is transferred to an environment with a small concentration of a passivator or even without it. An afteraction is caused by the inclusion of molybdenum compounds in passive layers which was proved by X-ray microanalysis. The mixtures of different oxyanions show synergism in corrosion protection of low-carbon steel in poorly mineralized water, acetate antifreeze and acid nitrate solutions. The protection degree by oxide modified conversion coverage reaches 98 to 99% under the conditions of atmospheric corrosion. Such combined passivation inhibitors are ecologically safe and they can be satisfying replacement of the traditional toxic chromates and nitrates.

**Keywords:** passivation; electroreduction; depolarizer; oxometalates; halogenates; passive film; aftereffect; conversion film.

REFERENCES

- Alentejano C.R., Aoki I.V. Localized corrosion inhibition of 304 stainless steel in pure water by oxyanions tungstate and molybdate. *Electrochimica Acta*, 2004, vol. 49, no. 17-18, pp. 2779-2785.
- Kuznetsov Y.I. Inhibitory korrozii v konversionnykh pokrytyakh. III [Corrosion inhibitors in conversion coatings. III]. *Zashchita Metallov*, 2001, vol. 37, no. 2, pp. 119-125. (in Russian).
- Danilov F.I., Sknar Y.E., Vakulenko V.M. Formirovanie tannatnykh konversionnykh pokrytii na tsinke iz rastvorov razlichnogo anionnogo sostava [The formation of tannate conversion coatings on zinc from solutions of various anionic composition]. *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2003, vol. 5, pp. 114-117. (in Russian).
- Saremi M., Dehghanian C., Mohammadi Sabet M. The effect of molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulated cooling water. *Corrosion Science*, 2006, vol. 48, no. 6, pp. 1404-1412.
- Borzenko M.I., Tsirlina G.A., Petriy O.A. Adsorbtsiya volframatov na rtutnom elektrode [The adsorption of tungstate on a mercury electrode]. *Elektrokhiimiya*, 2000, vol. 36, no. 3, pp. 509-512. (in Russian).
- Kuznetsov Y.I., Pavlov M.R., Zimakov D.I. Elektrovozstanovlenie molibdat-ionov v rastvorakh, soderzhashchikh iony ammoniya [Electroreduction of molybdate ions in solutions containing ammonium ions]. *Elektrokhiimiya*, 2004, vol. 40, no. 7, pp. 813-819. (in Russian).
- Gomez E., Kipervaser Z.G., Pellicer E., Valles E. Extracting deposition parameters for cobalt-molybdenum alloy from potentiostatic current transients. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, vol. 6, pp. 1340-1344.
- Song I.K., Kaba M.S., Barteau M.A. STM investigation of pyridine interaction with heteropoly acid monolayers. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, vol. 100, pp. 17528-17534.
- Virtanen S., Surber B., Nylund P. Influence of MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> anion in the electrolyte on passivity breakdown of iron. *Corrosion Science*, 2001, vol. 43, no. 6, pp. 1165-1177.
- Rozenfeld I.L., Frolova L.V., Tavazde N.N. Sinergeticheskiy effekt pri zashchite stali ot korrozii neorganicheskimi ingibitorami v neutral'nykh elektrolitakh [The synergistic effect in steel corrosion protection by inorganic inhibitors in neutral electrolytes]. *Zashchita Metallov*, 1980, vol. 16, no. 2, pp. 133-136. (in Russian).
- Donchenko M., Sribna O., Bud'ko S., Frolenkova S. Elektrokhimichne vidnolenn'ya ioniv molibdatu pry formuvanni zakhysnykh konversiynykh pokryttiv na stali [Electrochemical reduction of molybdate ions in the formation of protective conversion coatings on steel]. *Fizyko-Khimichna Mekhanika Materialiv*, 2008, vol. 7, pp. 587-592. (in Ukrainian).
- Mikhaylovskii Y.N., Lukina N.V. Aktivatsiya anodnogo rastvoreniya zheleza i ego passivatsiya v rastvorakh, soderzhashchikh perekis' [Activation anodic dissolution and passivation of iron in the solutions containing peroxide]. *Zashchita Metallov*, 1983, vol. 19, no. 6, pp. 864-871. (in Russian).
- Carrillo I., Valdez B., Zlatev R., Stoycheva M., Schorr M., Carrillo M. Corrosion inhibition of the galvanic couple copper-carbon steel in reverse osmosis water. *International Journal of Corrosion*, 2011, article ID 856415. Available at: <http://dx.doi.org/10.1155/2011/856415>.
- Frolenkova S.V., Donchenko M.I. Vplyv oksoanioniv na anodnu i khimichnu passyvatsiyu stali v slabo mineralizovanii vodi [The influence of oxoanions to anodic and chemical passivation of steel in poorly mineralized water]. *Naukovi Visti NTUU «KPI»*, 2008, vol. 6, pp. 119-127. (in Ukrainian).
- Fujioka E., Nishihara H., Aramaki K. The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl<sup>-</sup> by oxidizing inhibitors. *Corrosion Science*, 1996, vol. 38, no. 11, pp. 1915-1933.