

MECANISMO INHIBIDOR DEL ION NITRITO SOBRE LA CORROSION DE ACEROS DE ARMADURA

Mirta R. Barbosa¹ y Alberto A. Sagüés²

¹ Facultad de Ingeniería. Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires. Avda A. del Valle 5737. 7400 – Olavarría. E-mail: mbarbosa@fio.unicen.edu.ar

² Department of Civil and Environmental Engineering. University of South Florida. 4210 E. Fowler Ave., Tampa, Florida 33620. USA. E-mail: sagues@eng.usf.edu

RESUMEN

Entre las hipótesis propuestas para el mecanismo de funcionamiento del ion nitrito como inhibidor de la corrosión del acero, la más difundida sostiene que actúa debido a su efecto oxidante. Sin embargo esta explicación no resulta totalmente satisfactoria, dado que otras sustancias oxidantes reconocidas no producen fenómenos similares. En el presente trabajo se estudia el/los mecanismos más probables para producir la inhibición por nitrito. Se simuló un pit por el método "lead pencil pit" en electrolitos conteniendo cloruro y nitrito en diferentes concentraciones. Los resultados experimentales indican que el mecanismo de inhibición del ion responde a un doble efecto fisicoquímico: el transporte de las especies iónicas dentro del pit y la formación de compuestos complejos intermediarios de reacción.

ABSTRACT

The most common hypothesis suggested for the mechanism of corrosion inhibition of steel by the nitrite ion is that it acts as an oxidant. However, this explanation is not completely satisfactory as other well established oxidants don't show a similar inhibition effect. In this work alternative probable mechanisms of corrosion inhibition by nitrite were examined. A corrosion pit was simulated by the "lead pencil pit" method, using media of varying chloride and nitrite concentration. Experimental results indicate that the inhibition mechanism can be related with two physicochemical effects: ionic species transport within the pit, and formation of intermediate reaction complexes.

1. INTRODUCCION

El empleo de nitrito como inhibidor de la corrosión de armaduras de hormigón data desde hace poco menos de tres décadas. Se han propuesto diferentes hipótesis sobre el mecanismo de funcionamiento de este inhibidor, siendo la más difundida la que sostiene que el ion nitrito actúa en base a su efecto oxidante [1–5]. Sin embargo esta explicación no resulta totalmente satisfactoria dado que entonces cabe preguntarse porqué no producen fenómenos similares otras sustancias oxidantes reconocidas, tales como los permanganatos o los peróxidos. Por otra parte, en base a las teorías de picado, el nitrito tiene dos caminos para desempeñar su rol de inhibidor de la corrosión: 1. Actuar sobre la película pasiva mejorando su resistencia a la corrosión por formación de una fuerte capa barrera para los iones agresivos. b. Actuar sobre el pit ya iniciado neutralizando su actividad autocatalítica y conduciéndolo a un estado de pasividad. Considerando la segunda alternativa se pueden postular diferentes formas mecánicas para la inhibición de la corrosión: 1. Competir con el cloruro en los mecanismos de transporte iónico a lo largo del pit. En

este caso se estaría en presencia de un proceso de naturaleza puramente física, que disminuiría la acumulación de cloruro (desplazado por el nitrito) en el interior del pit. 2. Interferir en las reacciones químicas que conducen a la disolución del hierro, ya sea por: 2.1 Impedir la formación de complejos clorados solubles. 2.2. Formar complejos entre el hierro y el nitrito. 2.3. Inducir la formación de óxidos e hidróxidos de hierro más estables. 3. Disminuir la acidificación que ocurre en el pit.

En este trabajo se busca determinar si la inhibición producida por el nitrito sobre la corrosión localizada del acero de armaduras en hormigón esta relacionada principalmente a su acción como oxidante, si es debida a la interferencia que el nitrito puede producir sobre la acumulación de iones cloruros, necesaria para la estabilidad y crecimiento del pit; o bien por una combinación de ambos mecanismos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Se simuló un pit por el método conocido como "lead pencil pit" [6,7]. El dispositivo consiste en un tubo de PVC, de 4.4 mm de diámetro y 55 mm de largo, vertical y fijado a la parte inferior de la celda electroquímica de tres electrodos. La base del tubo es acero de armaduras que constituye la superficie activa del pit simulado. Se emplearon las siguientes soluciones electrolíticas: I: 0.5 M NaCl; II: 0.25 M NaCl; III: 0.1 M NaCl; A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO₂; B: 0.25 M NaCl + 0.20 M NaNO₂; C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂; D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂. Se determinaron las concentraciones de cloruro (método de titulación potenciométrica) y nitrito (método colorimétrico por espectrofotometría), como así también el pH para tres alícuotas del contenido del tubo-pit, tomando porciones de solución correspondientes a tres diferentes profundidades del pit. Adicionalmente se analizó en cada experiencia, una alícuota de la solución inmediata a la boca del tubo. Las experiencias se repitieron al menos tres veces en cada caso. Los gases generados en los pits realizados en soluciones conteniendo nitrito se analizaron por cromatografía gaseosa. Se trabajó en condiciones potencioestáticas y galvanostáticas, a temperatura de 22 °C.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Los datos experimentales permitieron construir los perfiles de concentración de cloruro, nitrito y pH, a lo largo del tubo-pit. En todas las soluciones estudiadas la concentración de cloruro se incrementó desde la boca hacia el fondo del tubo durante cada experiencia de simulación del pit. En presencia de nitrito, sin embargo, lo hace en mucha menor proporción que en ausencia del ion inhibidor. La observación anterior es valida para todos los casos estudiados, ya sea que las experiencias se hayan llevado a cabo potencioestática o galvanostáticamente.

La concentración de nitrito al cabo de las experiencias de simulación del pit, decreció en el mismo sentido de crecimiento de la concentración de cloruro. La variación de ambas concentraciones, cloruro y nitrito, como una función de la profundidad del pit simulado, para las soluciones que contienen nitrito se muestra en las Figs. 1 y 2 para las experiencias realizadas en condiciones potencioestáticas y galvanostáticas, respectivamente.

La presencia de nitrito en el medio ácido que provee el pit y con disponibilidad de iones ferroso, conduce a la oxidación de éste a férrico a través de la formación de

complejos que constituyen intermediarios de reacción [8,14]. En base a lo anterior, se plantea el siguiente modelo simplificado de reacciones químicas que resulta consistente con los resultados experimentales obtenidos:

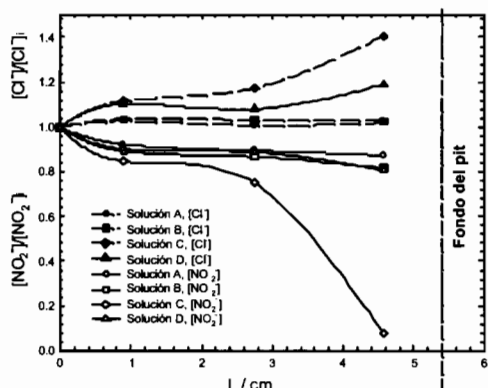


Fig. 1: Crecimiento de la concentración de cloruro y decrecimiento de la concentración de nitrito en función de la profundidad del pit para las diferentes soluciones electrolíticas. Condiciones potencioestáticas

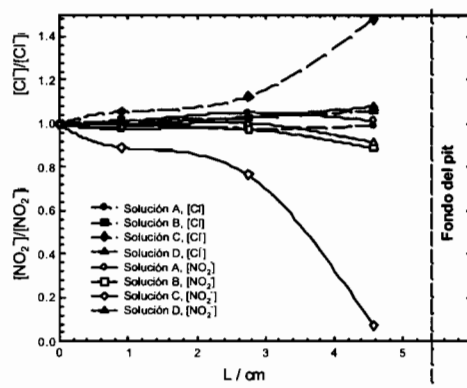
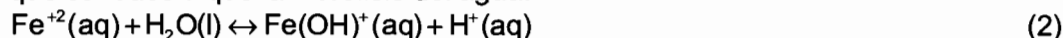


Fig. 2: Crecimiento de la concentración de cloruro y decrecimiento de la concentración de nitrito en función de la profundidad del pit para las diferentes soluciones electrolíticas. Condiciones galvanostáticas



que conduce a que la hidrólisis del agua:



y debido a la presencia de iones cloruros se formará la especie:



La presencia de nitrito permite la formación de una especie FeNO_2^+ , como uno de los complejos intermediarios^[8], con lo cual se tiene:



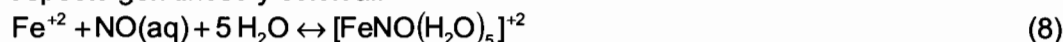
la reacción de óxido-reducción propiamente dicha, en forma global puede expresarse como:



donde las hemirreacciones correspondientes son:



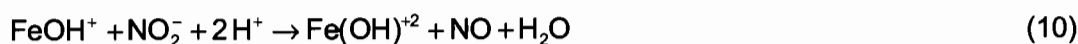
El óxido nítrico generado inicialmente por la reacción (7) se combina con el Fe^{+2} libre para formar un ferronitrosil complejo, de característico color marrón ámbar y de aspecto gelatinoso y coloidal.



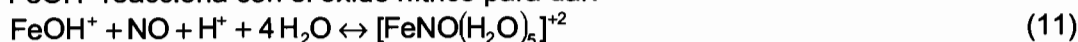
Bajo la forma de ferronitrosilo, el ion ferroso se oxida a férrico por reacción del complejo con el exceso de nitrito [8], a la vez se que se forma más óxido nítrico gaseoso, según:



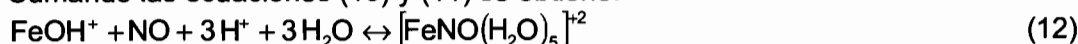
Simultáneamente a la oxidación del ion ferroso (reacción (8)) puede ocurrir la oxidación del FeOH^+ , que en presencia de nitrito conducirá a:



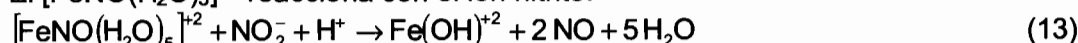
que también incluye la formación del complejo ferronitrosilo como intermediario. El FeOH^+ reacciona con el óxido nítrico para dar:



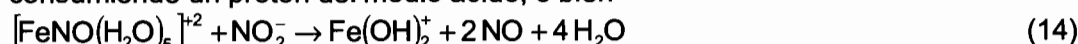
Sumando las ecuaciones (10) y (11) se obtiene:



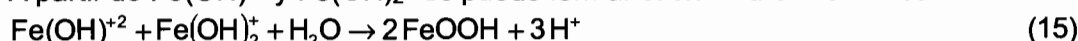
El $[\text{FeNO}(\text{H}_2\text{O})_5]^{+2}$ reacciona con el ion nitrito:



consumiendo un protón del medio ácido, o bien



A partir de $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ se puede formar el oxi-hidróxido férrico:



El pH decrece desde la boca hacia el fondo del tubo en todos los casos, aún en presencia de nitrito (Fig.3). El incremento en la concentración de nitrito, manteniendo constante la de cloruro, solución D (0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO₂) respecto de C (0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO₂), conduce a la reversión de este efecto, observándose que la solución sin nitrito se acidifica más notablemente que la que cuenta con el inhibidor, Figs, 3(c) y 3(d). Este comportamiento se observa tanto en los pits simulados en condiciones potencioestáticas como galvanostáticas.

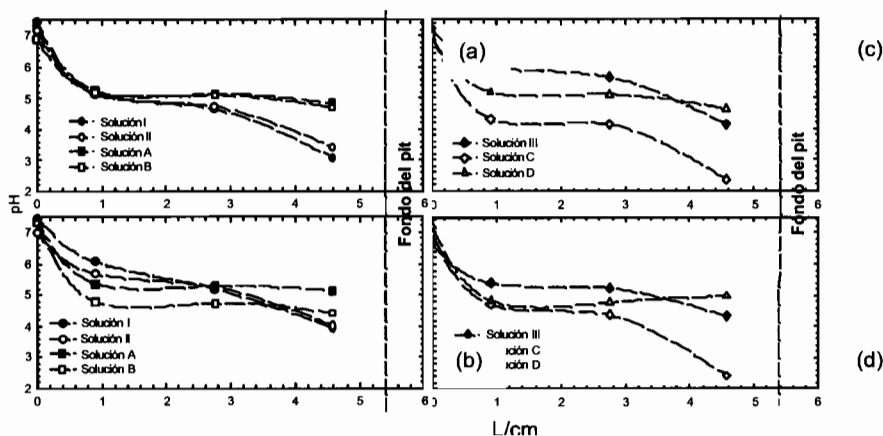


Fig. 3: Perfiles de pH en función de la profundidad del pit para soluciones con y sin nitrito. (a) y (c) Condiciones potencioestáticas. (b) y (d) Condiciones galvanostáticas

Las Figs. 4 y 5 muestran las curvas de polarización de estado estacionario obtenidas con pits simulados en soluciones con y sin nitrito. Todos los valores del gráfico están corregidos teniendo en cuenta la caída óhmica en el potencial, a lo largo del tubo-pit. De estas curvas se determinaron los potenciales de activación del metal en el pit (E_{AM}). Estos valores de E_{AM} y los correspondientes de pH se emplean para ubicar los respectivos puntos en el diagrama de Pourbaix [15] para hierro (Figs. 6 y 7). Esto permite observar la estabilidad termodinámica en las condiciones experimentales. Para las soluciones que no contienen nitrito todos los puntos se localizan en la

región del diagrama correspondiente a corrosión del hierro. Fundamentalmente hay formación de compuestos que contienen la especie Fe^{+2} [16,17].

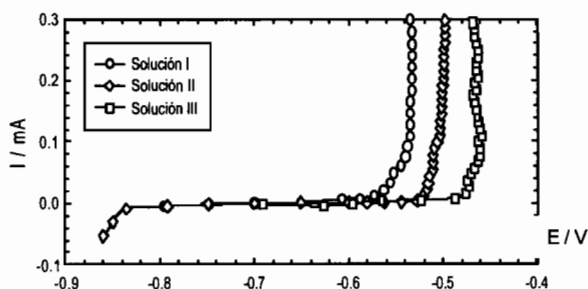


Fig. 4: Curva de polarización de estado estacionario para el sistema acero de armadura (pit simulado)/soluciones con diferente concentración de NaCl. (—○—) Solución I: 0.5 M NaCl. (—□—) Solución II: 0.25 M NaCl. (—◇—) Solución III: 0.1 M NaCl

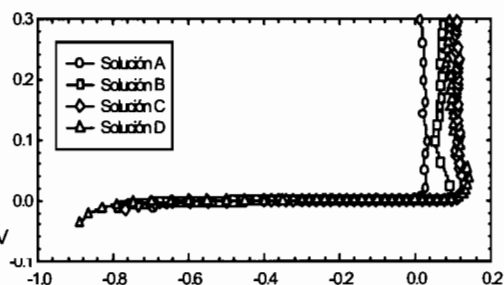


Fig. 5: Curvas de polarización de estado estacionario para soluciones A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO_2 ; B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO_2 ; C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO_2 y D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO_2

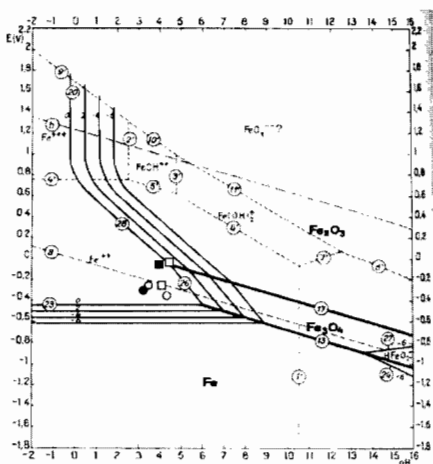


Fig. 6: Ubicación de los puntos correspondientes a las soluciones I, II y III en el diagrama de Pourbaix. Circulares: pits potencioestáticos. Cuadrados: pits galvanostáticos. (●, ■) Solución I. (○, □) Solución II. (○, □) Solución III. El diagrama base se tomó del "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", de Pourbaix (Pourbaix, 1984)

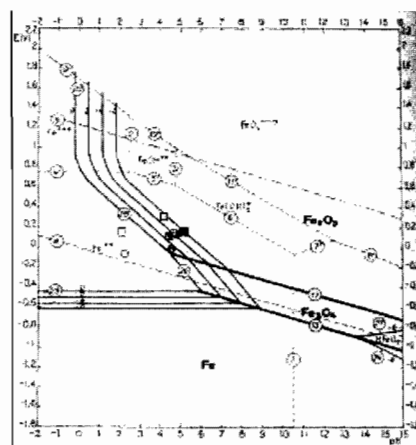


Figura 7: Circulares: pits potencioestáticos. Cuadrados: pits galvanostáticos. (●, ■) Solución A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO_2 , (●, ■) Solución B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO_2 , (○, □) Solución C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO_2 , (○, □) Solución D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO_2 .

Dados los altos gradientes de concentración iónica observados, es de interés estimar la magnitud del flujo difusional correspondiente a las especies presentes en el pit, $J_{\text{D,Cl}^-}$ y $J_{\text{D,NO}_2^-}$. Esto se hizo asumiendo coeficientes de difusividad

$D_{Cl^-} = 2.032 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ y $D_{NO_2^-} = 1.912 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ (en forma aproximada, usando valores tabulados para soluciones diluidas), considerando los mayores gradientes de concentraciones observados en el último tercio del tubo en el que se simula el pit (ver Figs. 1 y 2), y aplicando la ley de Fick de la difusión. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 1 para pits simulados en condiciones potencioestáticas y galvanostáticas, respectivamente. Los valores negativos indican flujo del fondo hacia la boca.

Tabla 1: Valores calculados para los flujos difusionales en pits simulados potencioestáticamente

Solución	Condiciones Potencioestáticas		Condiciones Galvanostáticas	
	$J_{D,Cl^-}/$ (mol/cm ² s)	$J_{D,NO_2^-}/$ (mol/cm ² s)	$J_{D,Cl^-}/$ (mol/cm ² s)	$J_{D,NO_2^-}/$ (mol/cm ² s)
I: 0.5 M NaCl	$2.71 \cdot 10^{-9}$	—	$-1.71 \cdot 10^{-9}$	—
II: 0.25 M NaCl	$1.00 \cdot 10^{-9}$	—	$-1.47 \cdot 10^{-9}$	—
III: 0.1 M NaCl	$2.09 \cdot 10^{-9}$	—	$-1.72 \cdot 10^{-9}$	—
A: 0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	$6.77 \cdot 10^{-11}$	$-9.03 \cdot 10^{-11}$	$-7.91 \cdot 10^{-11}$	$1.55 \cdot 10^{-10}$
B: 0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂	$1.13 \cdot 10^{-11}$	$-1.07 \cdot 10^{-10}$	$-8.71 \cdot 10^{-11}$	$1.74 \cdot 10^{-10}$
C: 0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	$2.68 \cdot 10^{-10}$	$-5.73 \cdot 10^{-10}$	$-4.10 \cdot 10^{-10}$	$5.92 \cdot 10^{-10}$
D: 0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	$1.39 \cdot 10^{-10}$	$-1.24 \cdot 10^{-10}$	$-5.65 \cdot 10^{-11}$	$1.39 \cdot 10^{-10}$

Tabla 2: Valores calculados para los flujos migracionales y las corrientes asociadas a los mismos en pits simulados potencioestática y galvanostáticamente.

Solución	Ion cloruro			Ion nitrito		
	Condiciones potencioestáticas					
	$\mu/(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$J_M/(\text{mol}/\text{cm}^2\text{s})$	I_M/mA	$\mu/(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$J_M/(\text{mol}/\text{cm}^2\text{s})$	I_M/mA
I	$8.29 \cdot 10^{-4}$	$7.32 \cdot 10^{-8}$	1.073	—	—	—
II	$9.54 \cdot 10^{-4}$	$4.08 \cdot 10^{-8}$	0.598	—	—	—
III	$9.74 \cdot 10^{-4}$	$1.79 \cdot 10^{-8}$	0.263	—	—	—
A	$5.92 \cdot 10^{-4}$	$2.81 \cdot 10^{-8}$	0.412	$5.81 \cdot 10^{-4}$	$2.21 \cdot 10^{-8}$	0.324
B	$6.73 \cdot 10^{-4}$	$2.06 \cdot 10^{-8}$	0.303	$6.61 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-8}$	0.238
C	$8.71 \cdot 10^{-4}$	$1.12 \cdot 10^{-8}$	0.164	$8.55 \cdot 10^{-4}$	$8.82 \cdot 10^{-9}$	0.129
D	$9.12 \cdot 10^{-4}$	$8.58 \cdot 10^{-9}$	0.126	$9.12 \cdot 10^{-4}$	$1.29 \cdot 10^{-8}$	0.189
Solución	Condiciones galvanostáticas					
	$\mu/(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$J_M/(\text{mol}/\text{cm}^2\text{s})$	I_M/mA	$\mu/(\text{cm}^2/\text{Vs})$	$J_M/(\text{mol}/\text{cm}^2\text{s})$	I_M/mA
	I	$8.29 \cdot 10^{-4}$	$3.42 \cdot 10^{-8}$	0.502	—	—
II	$9.54 \cdot 10^{-4}$	$3.41 \cdot 10^{-8}$	0.500	—	—	—
III	$9.74 \cdot 10^{-4}$	$3.43 \cdot 10^{-8}$	0.503	—	—	—
A	$5.92 \cdot 10^{-4}$	$1.90 \cdot 10^{-8}$	0.278	$5.81 \cdot 10^{-4}$	$1.49 \cdot 10^{-8}$	0.219
B	$6.73 \cdot 10^{-4}$	$1.91 \cdot 10^{-8}$	0.280	$6.61 \cdot 10^{-4}$	$1.50 \cdot 10^{-8}$	0.220
C	$8.71 \cdot 10^{-4}$	$1.88 \cdot 10^{-8}$	0.276	$8.55 \cdot 10^{-4}$	$1.48 \cdot 10^{-8}$	0.217
D	$9.12 \cdot 10^{-4}$	$1.34 \cdot 10^{-8}$	0.197	$9.12 \cdot 10^{-4}$	$2.02 \cdot 10^{-8}$	0.296

En el caso de migración puede calcularse el flujo másico y las corrientes correspondientes. La Tabla 2 muestra los valores de la movilidad iónica, el flujo migracional y las corrientes calculadas para pits simulados en condiciones potencioestáticas y galvanostáticas. El análisis de las tablas anteriores indica que el

aporte de la difusión al flujo másico es despreciable frente al de migración. Comparando estas corrientes calculadas y las determinadas experimentalmente se observa que para las soluciones que contienen sólo cloruro, los valores de corriente de migración son prácticamente iguales a los medidos experimentalmente. En presencia de ambos aniones, cuando se suman las corrientes de migración correspondientes a los mismos, ésta resulta prácticamente igual a la medida experimentalmente. La muy buena coincidencia con los valores experimentales indica que la porción de cloruro desplazada por el nitrito en el transporte es proporcional a la concentración del ion inhibidor. En presencia de nitrito, la corriente total es la suma de las corrientes relacionadas a la migración de cada especie iónica, cloruro y nitrito, la que presenta una muy buena coincidencia con los valores experimentales. La Tabla 3 muestra los valores de corriente asociados a la migración para ambas especies iónicas y la comparación con la corriente experimental, para condiciones potencioestáticas y galvanostáticas. El efecto de la presencia de nitrito en el transporte iónico se plasma en una reducción de la concentración de cloruro, que posiblemente conduce a la desestabilización del pit activo. A su vez, la menor concentración de cloruro en el interior del pit desalienta la hidrólisis del agua con lo cual se reduce la acidificación.

Tabla 3: Valores de corriente calculados, asociados a la migración de los iones y valores determinados experimentalmente

Solución	$I_{\text{Mig,Cl}^-} / \text{mA}$	$I_{\text{Mig,NO}_2^-} / \text{mA}$	$(I_{\text{Mig,Cl}^-} + I_{\text{Mig,NO}_2^-}) / \text{mA}$	$I_{\text{experim}} / \text{mA}$
Condiciones potencioestáticas				
0.5 M NaCl	1.073	---	1.073	1.08
0.25 M NaCl	0.598	---	0.598	0.598
0.10 M NaCl	0.263	---	0.262	0.262
0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	0.412	0.324	0.736	0.741
0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂	0.303	0.238	0.541	0.541
0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	0.164	0.129	0.293	0.298
0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	0.126	0.189	0.314	0.319
Condiciones Galvanostáticas				
0.5 M NaCl	0.502	---	0.502	0.5
0.25 M NaCl	0.500	---	0.500	0.5
0.10 M NaCl	0.503	---	0.503	0.5
0.5 M NaCl + 0.4 M NaNO ₂	0.278	0.219	0.497	0.5
0.25 M NaCl + 0.2 M NaNO ₂	0.279	0.220	0.499	0.5
0.1 M NaCl + 0.08 M NaNO ₂	0.276	0.217	0.493	0.5
0.1 M NaCl + 0.15 M NaNO ₂	0.197	0.296	0.493	0.5

4. CONCLUSIONES

El aumento de pH en presencia de nitrito fue interpretado como debido a un mayor consumo de protones por formación dentro del pit de los óxidos nitroso y nítrico, gaseosos, a través de complejos de nitrosilo, intermediarios de reacción.

El mecanismo de transporte iónico predominante en el pit es el de migración. En este aspecto los iones cloruro y nitrito compiten, por lo cual la presencia del inhibidor hace que el cloruro vea restringida su capacidad de concentrarse en el fondo del pit.

En ausencia de nitrito, la corriente medida experimentalmente pudo vincularse exclusivamente a la disolución de hierro, en tanto que cuando hay nitrito en el medio,

la corriente corresponde al aporte de reacciones químicas que involucran la formación de otras especies.

Las curvas de polarización de estado estacionario muestran que el nitrito es capaz de generar la pasividad del pit en el acero. La eficiencia del nitrito como inhibidor aumentó claramente a medida que su concentración en la solución electrolítica inicial fue mayor.

La acción inhibitoria del nitrito está relacionada a dos aspectos: a) Una sustitución, al menos parcial, de iones cloruro por iones nitrito en el fondo del pit. b) Las reacciones químicas en que participa el nitrito ocurren vía complejos intermediarios, capaces de inducir la formación de especies protectoras que desactivan el pit. En consecuencia la acción del nitrito no se debe exclusivamente a una acción oxidante que fortalecería la capa pasiva por formación de óxidos más resistentes.

5. REFERENCIAS

- [1] Rosenberg, A.M.; Gaidis, J.M. Kossivas, T.G. and Previte, R.W. (1977), "A corrosion inhibitor formulated with calcium nitrite for use in reinforced concrete", ASTM. pp. 89-99.
- [2] Rosenberg, A.M. and Gaidis, J.M. (1979), "The mechanism of nitrite inhibition of chloride attack on reinforcing steel in alkaline aqueous environments". *Materials Performance*, pp. 45-48.
- [3] Batis, G and Grigoriadis, G. (1999), "Anti-corrosive performance of various inhibitors in lightweight concrete", *Proceedings of International Conference*, University of Sheffield, pp. 591-599.
- [4] Soeda, K. and Ichimura, T. (2003), "Present state of corrosion inhibitors in Japan", *Cement and Concrete Composites*, 25, pp. 117- 122.
- [5] Vaysburd, A.M. and Emmons, P.H. (2004), "Corrosion inhibitors and other protective systems in concrete repair: concepts or misconcepts", *Cement and Concrete Composites*. 26. pp. 255-263.
- [6] Turnbull, A. (1987). "Chemistry within localized corrosion cavities". *Proceedings of the 2nd. Int. Conference on Localized Corrosion*. Orlando, Florida, USA, pp. 359-373.
- [7] Meng, Q; Meng, Ramgopal, T. and Frankel, G.S. (2002), "The influence of inhibitor ions on dissolution kinetics of Al and Mg using the artificial crevice technique". *Electrochemistry and Solid-State Letters*, 5 (2), B1-B4.
- [8] Cotton, F.A; Wilkinson, G. (1996), "Química Inorgánica Avanzada". Limusa-Noriega.
- [9] Sharpe, A.G. (1982) "Inorganic Chemistry". John Wiley & Sons.
- [10] Michael, D; Mingos, P and Sherman, D.J. (1989), "Transition metal nitrosyl complexes", in "Advances in Inorganic Chemistry" A.G. Sykes (Editor). Vol 34., pp 293-377. Academic Press Inc.
- [11] Colburn, C. (Editor) (1966), "Developments in inorganic nitrogen chemistry". Volume I. Elsevier Publishing Company, pp. 44, 268.
- [12] Chalameit, A. et Bardin, R. (1973), "Réduction sous atmosphère inerte de l'acide nitreux par les ions ferreux". *Anales de Chimie*, 8, pp. 353-358.
- [13] Klimisch, R.L. and Larson, J.G. (Editors) (1975), "The catalytic chemistry of nitrogen oxides". Plenum Press. London, pp. 6-7, 36, 42, 46.
- [14] Weber, B.; Görls, H.; Rudolph, M.; Jäger, E.-G. (2002), "Nitrosyliron complexes of macrocyclic $[N_4^{2+}]$ and open-chain $[N_2O_2^{2+}]$ chelate ligands: influence of the equatorial ligand on the NO binding mode". *Inorganica Chimica Acta*, 337, pp. 247-265.
- [15] Pourbaix, M. (1984), "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions". NACE International Publication, pp 307-321.
- [16] Pourbaix, M. (1995), "Lectures on electrochemical corrosion". NACE International Publication. 3rd Edition, pp. 170.
- [17] Beverskog, B and Puigdomenech, I. (1996), "Revised Pourbaix Diagrams for iron at 25-300°C". *Corrosion Science*, 38, pp. 2121-2135.