

71. О. А. Реутов, Усп. хим., 23, 426 (1954).
72. M. Thalinger u. M. Volmer, Z. phys. Chem. A150, 401 (1930); M. Volmer u. H. Wick, Z. phys. Chem., A172, 429 (1935).
73. В. А. Ройтер, Е. С. Полуян, ЖФХ, 7, 775 (1936).
74. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 13, 916 (1939).
75. Э. А. Айказян, А. И. Федорова, ДАН СССР, 86, 1137 (1952); А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, ДАН СССР, 100, 315 (1955).
76. M. Breiter, C. A. Kopp u. R. Meggle, Z. Elektrochem., 59, 153 (1955); 58, 493 (1954).
77. Т. Н. Белина, А. И. Красильщиков, ЖФХ, 28, 1748 (1954); Труды ГИАП, 3, 175 (1954); 5, 356 (1956), Госхимиздат.
78. М. Л. Рутковский, В. Д. Плясунов, А. И. Красильщиков, Труды ГИАП, Госхимиздат, 4, 1954, стр. 201.
79. Л. М. Волчкова, В. Д. Плясунов, А. И. Красильщиков, Труды ГИАП, Госхимиздат, 7, 1957, стр. 258.
80. А. И. Красильщиков, Л. М. Волчкова, Труды ГИАП, 5, 1956, стр. 349.
81. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, ГИТТЛ, 1950.

Пассивация металлов

Профессор Я. М. КОЛОТЫРКИН, кандидат химических наук Г. М. ФЛОРИАНОВИЧ

Коррозионная стойкость конструкционных металлических материалов в большинстве случаев зависит от их способности к пассивации и сохранению пассивного состояния. Выяснение истинной природы пассивности имеет важное значение для практики, так как может способствовать созданию новых сплавов, обладающих повышенной коррозионной стойкостью. Важное значение явления пассивности для практики привлекает внимание исследователей к выяснению его истинной природы и созданию новых сплавов, обладающих повышенной способностью к пассивации.

Исследования механизма пассивации и природы пассивного состояния имеют по крайней мере столетнюю историю. За это время накоплен огромный экспериментальный материал, значительная часть которого была получена в результате трудов русских и советских исследователей. Обобщению результатов этих исследований и истории развития взглядов на явление пассивации посвящены многие обзорные работы¹⁻⁸.

В настоящей статье предполагается обобщить и проанализировать результаты исследований, выполненных в основном в последнее десятилетие, которые дали много нового и существенного для понимания механизма пассивации и природы пассивного состояния.

При рассмотрении явления пассивности прежде всего необходимо иметь в виду, что не всякое торможение коррозионного процесса может быть связано с пассивацией металлической поверхности. Процесс растворения металла в растворе электролита в любом случае состоит из двух сопряженных реакций, одна из которых является ионизацией (окисление) металлических атомов, а вторая—восстановлением окислительной компоненты раствора, такой, например, как ионы водорода, молекулярный кислород или другой окислитель. В стационарных условиях эти реакции протекают с одинаковыми скоростями, что обуславливает сохранение баланса электрических зарядов, получаемых и отдаваемых металлической поверхностью в единицу времени, и

следовательно, устойчивость электродного потенциала во времени.

Уменьшение скорости саморастворения металла может быть достигнуто как за счет торможения катодной, так и за счет торможения анодной реакций. В первом случае принято говорить об ингибировании коррозии металла, а во втором о его пассивации. Таким образом, под термином «пассивация» следует понимать замедление коррозионного процесса в результате торможения анодной реакции, вызываемого изменением состояния металлической поверхности при образовании на ней адсорбционных или фазовых слоев. Надежным критерием наличия того или другого механизма является поведение электродного потенциала саморастворяющегося металла, который в первом случае (при ингибировании) смещается в отрицательную, а во втором—в положительную сторону.

Пассивация активных металлов в кислых и нейтральных растворах

Экспериментальные данные

Пассивация металла в водном растворе электролита может быть вызвана либо поляризацией его анодным током, либо введением в раствор некоторых химических агентов, обладающих, как правило, окислительными свойствами.

Анодная пассивация металла наступает только в том случае, если поляризующий внешний ток превосходит некоторую критическую величину, зависящую от природы самого металла, природы и концентрации электролита и от температуры. Поляризация токами меньшей величины приводит не к уменьшению, а к заметному увеличению скорости растворения металла при одновременном сравнительно небольшом смещении потенциала в сторону положительных значений.

Величина критической плотности пассивирующего тока $i_{\text{пас}}$ является одной из характеристик способности металла к пассивации. Однако в ряде случаев экспериментально определенная критическая вели-

чина плотности внешнего анодного тока, необходимого для пассивации электрода, не совпадает с истинной. Впервые такое явление было подробно изучено на примере пассивации железа в серной кислоте⁹⁻¹². Было показано, что при анодной поляризации железа имеет место пересыщение приэлектродной части раствора ионами Fe^{2+} , что приводит к осаждению на поверхности электрода пористого слоя труднорастворимых продуктов взаимодействия Fe^{2+} с компонентами раствора (например, основных солей или окислов железа). Это влечет за собой повышение истинной плотности тока по сравнению с рассчитанной на видимую поверхность электрода.

Количественное исследование кажущихся значений $i_{пас}$ было проведено Франком¹², который показал, что для пассивации железа в серной кислоте током плотности i требуется тем большее время $t_{пас}$, чем меньше i :

$$(i - i_{пас}) t_{пас} = k \quad (1)$$

где k — постоянная, равная $1,75 \text{ кул/см}^2$. Из уравнения (1) следует, что при $i \rightarrow i_{пас}$ $t_{пас} \rightarrow \infty$, т. е. железо не может быть запассивировано токами меньше, чем $i_{пас}$.

Детальные исследования Оливьера¹³ показали, что уравнение (1) справедливо и для случая пассивации сплавов Fe—Cr в 10%-ной H_2SO_4 , причем с увеличением содержания хрома в сплаве величины k и $i_{пас}$ снижаются.

В таблице приведены критические плотности пассивирующих токов для различных металлов в разных средах.

Важной характеристикой пассивационных свойств металла является также величина потенциала, соответствующая критической плотности тока $i_{пас}$. Такие потенциалы пассивации ($\varphi_{пас}$) также приведены в таблице.

Изменение природы металла сопровождается, как правило, изменением $\varphi_{пас}$ и положения анодной поляризационной кривой активного растворения металла. Это приводит к изменению величины $i_{пас}$. При неизменном положении анодной кривой сдвиг $\varphi_{пас}$ в положительную сторону сопровождается увеличением $i_{пас}$, что наблюдается, например, при увеличении содержания Mo в сплаве Fe—Mo²².

Однако при одновременном сдвиге в том же направлении всей анодной кривой $i_{пас}$ может не увеличиваться, а даже несколько уменьшаться, что и наблюдается при увеличении содержания Ni в сплавах Fe—Ni и Fe—Cr—Ni или Mo в сплаве Cr—Mo—Fe²³.

Величина $i_{пас}$ существенно зависит также от состава раствора. Так, было установлено²⁰, что при увеличении pH от 0 до 2 кривая активного анодного растворения хрома в серной кислоте остается неизменной, а $\varphi_{пас}$ сдвигается в отрицательную сторону по уравнению:

$$\varphi_{пас} = -0,350 - 0,050 \text{ pH}^*$$

что, естественно, приводит к уменьшению $i_{пас}$.

Выше указывалось, что запассивировать металл можно не только анодным током, но и введением в раствор некоторых окислительных добавок. Исследованию влияния окислителей на пассивацию металлов посвящено большое число работ²⁴⁻³³. Результаты этих работ показывают идентичность химической и анодной пассивации.

Из анализа экспериментальных данных по пассивирующему действию окислителей следует, что в случае химической пассивации роль критического тока анодной пассивации играет критическая концентрация окислителя, величина которой зависит от природы металла и состава электролита.

Кроме того, в случае химической пассивации большое значение имеет природа самого окислителя. Так, пассивация чистого железа наблюдается только в присутствии соединений, обладающих значительными окислительными свойствами, таких, как азотная кислота, нитриты, хроматы²⁴, пертехнециаты (TcO_4^-)^{25, 26} и осматы (OsO_4^-). Более слабые окислители, такие, как вольфраматы (WO_4^{2-}) и молибдаты (MoO_4^{2-}), оказывают аналогичное действие только в хорошо аэрированных растворах, т. е. при одновременном присутствии молекулярного кислорода^{24, 26, 27}.

Для понимания характера влияния концентраций окислителя на коррозионное поведение металла су-

Металл	Электролит	$i_{пас}$ ма/см ²	$\varphi_{пас}$ в (н. в. э.)	Автор
Железо	1 н. H_2SO_4	17000	$\sim +0,460$	К. Ф. Бонхеф-фер ^{10, 14, 15}
Железо	1 н. H_2SO_4	200*	$+0,460$	У. Ф. Франк ¹⁶
Железо	10%-ная H_2SO_4	1000*	—	Р. Оливьер ¹³
2,8% Cr—Fe	»	360*	$+0,450$	»
6,7% Cr—Fe	»	340	$+0,300$	»
9,5% Cr—Fe	»	27	—	»
12% Cr—Fe	»	27	от $-0,050$ до $-0,100$	»
14% Cr—Fe	»	19		»
16% Cr—Fe	»	12		»
18% Cr—Fe	»	11		»
Сталь 18/8	»	2,2	—	»
Золото	3 н. HCl	650*	$+0,7$	К. Хоппе ¹⁷
Никель	1 н. H_2SO_4	~ 10	$+0,150$	Я. М. Колотыр-кин, В. М. Княжева, Н. Я. Бунэ ¹⁸
Сталь IX18N12T	1 н. H_2SO_4	0,1**	$-0,150$	Н. Я. Бунэ, Я. М. Колотыр-кин ¹⁹
Хром	1 н. H_2SO_4	32**	$-0,350$	В. М. Княжева, Я. М. Колотыр-кин ²⁰
Сплав X22T	0,1 н. H_2SO_4	1,0**	$-0,260$	Г. М. Флорианович, Я. М. Колотыр-кин, Н. К. Смирнова ²¹
Сплав X22N14T	0,1 н. H_2SO_4	0,001**	0,0	»

* Кажущиеся значения $i_{пас}$.
** Найдены аналитически.

* Все значения потенциалов в настоящей работе приводятся по нормальному водородному электроду.

шественный интерес представляют данные, характеризующие зависимость скорости растворения металла и его стационарного потенциала от концентрации окислителя. Такие данные были получены недавно для железа²⁸, мягкой стали²⁹ и никеля³⁰.

Основные результаты последней из указанных работ приведены на рис. 1.

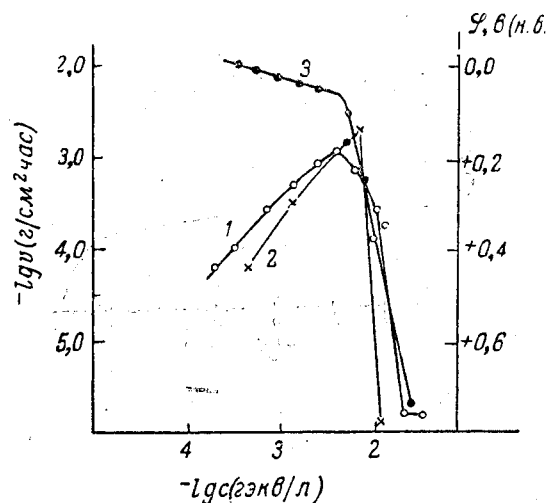


Рис. 1. Зависимость скорости растворения никеля (v) в 1 н. H_2SO_4 от концентрации окислительных добавок (c):

1— $K_2Cr_2O_7$; 2— $Fe_2(SO_4)_3$; 3—зависимость стационарного потенциала никеля в 1 н. H_2SO_4 от концентрации $K_2Cr_2O_7$.

Как видно из приведенных данных, резкое торможение скорости коррозионного процесса и скачкообразное смещение потенциала в сторону положительных значений наблюдаются при одной и той же концентрации вводимых добавок, рассчитанной в окислительных грамм-эквивалентах. Эти результаты свидетельствуют, по-видимому, также о том, что действие исследованных окислителей связано с прямым восстановлением их на металлической поверхности, которое в рассматриваемом случае лимитируется диффузией соответствующих молекул к металлу.

Сопоставление результатов исследований²⁸ и ³⁰ показывает, что минимальная концентрация Fe^{3+} , необходимая для пассивации никеля (0,007 г-ион/л), почти в 70 раз меньше соответствующей величины для железа (0,47 г-ион/л).

Величины $i_{пас}$ и $\varphi_{пас}$ являются количественными критериями способности металла к пассивации, однако они не могут характеризовать электрохимическое и коррозионное поведение металла в области пассивации. Вместе с тем как для оценки коррозионной стойкости пассивных металлов, так и для понимания механизма пассивации и природы пассивного состояния весьма существенно установить зависимость скорости растворения металла в пассивном состоянии от потенциала и состава раствора. Такая зависимость не может быть получена при помощи обычного метода снятия поляризационных кривых, заключающегося в определении потенциала электрода при последовательном увеличении поляризующе-

го тока, величина которого при определенных условиях может быть приравнена к скорости растворения. В этом случае при достижении плотности тока $i > i_{пас}$ наблюдается скачкообразное смещение потенциала в положительную сторону до значений, близких потенциалам начала видимого выделения кислорода³⁴.

В работах, проведенных в последние годы^{15—18, 35—42}, было установлено, что скорость растворения металла в пассивной области и зависимость величины этой скорости от потенциала и состава раствора могут быть надежно определены при помощи потенциостатического метода снятия поляризационных кривых, сущность которого заключается в том, что при каждом значении потенциала электрод выдерживается до установления стационарной плотности тока или, что то же, стационарной скорости растворения.

Такой метод был применен Франком и Вайлем³⁵ для определения скорости растворения железа в 1 н. H_2SO_4 в пассивной области. Опыты этих исследователей, проводившиеся с железом, предварительно запассивированным током $i > i_{пас}$, показали (рис. 2), что для поддержания потенциала железа в области от 1,065 до 1,650 в требуется значительно меньшая плотность анодного тока, чем $i_{пас}$, причем при $\varphi = \text{const}$ эта плотность тока, изменяясь во времени, достигает не зависящего от потенциала значения $i_k = 7 \mu A/cm^2$. Аналитически было показано, что i_k эквивалентна скорости растворения железа с образованием ионов Fe^{3+} . При $\varphi > 1,650$ в наблюдалось одновременно выделение кислорода и повышение скорости растворения железа.

Позднее Франком была получена зависимость устойчивой скорости растворения железа от потенциала в более широкой области потенциалов (рис. 3)^{15, 16}. Из рис. 3 следует, что при сдвиге потенциала железа в положительном направлении от стационарного ($\varphi_{ст}$) плотность анодного тока сначала возрастает (AB), а затем по достижении величины $i = 200 \text{ mA/cm}^2$ больше не изменяется (BC) вплоть до $\varphi = +0,460$ в, при котором наблюдается переход в пассивную область DE.

Предельный ток BC на рис. 3 связан с рассмотренным ранее явлением образования на поверхности электрода фазового осадка продуктов коррозии железа. По некоторым данным^{18, 40}, анодная пассивация хрома, никеля и нержавеющей сталей в нейтральных и кислых растворах не осложняется образованием на поверхности металлов фазовых осадков продуктов растворения, что дает возможность

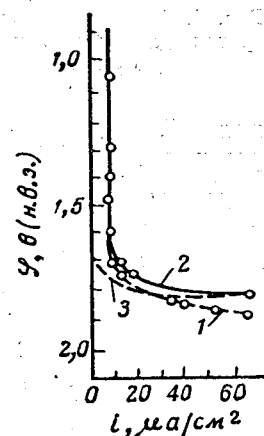


Рис. 2. Поляризационная кривая, полученная на пассивном железе: 1—суммарная (измерена по току); 2—соответствующая истинной скорости растворения железа (построена по аналитическим данным); 3—соответствующая скорости выделения кислорода.

получить при помощи потенциостатического метода истинные кривые зависимости устойчивой скорости растворения $i_{уст}$ от потенциала, форма которых несколько отличается от описанной для железа.

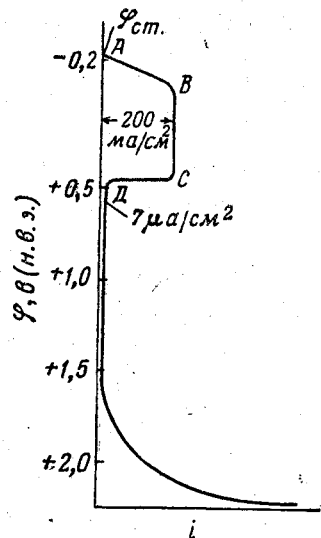


Рис. 3. Потенциостатическая кривая для железа в 1 н. H_2SO_4 .

Соответствующая кривая для хрома приведена на рис. 4. Значения $i_{уст}$ для этой кривой найдены из кривых зависимости i от времени при $\varphi = \text{const}$, аналогичных изображенным на рис. 5. Как видно из приведенных данных, кривая зависимости $i_{уст}$ хрома в 1 н. H_2SO_4 от потенциала включает четыре характерные области потенциалов. При потенциалах отрицательнее $\varphi_{пас}$, равного $-0,350$ в, $i_{уст}$ возрастает с потенциалом в соответствии с тафелевской прямой с наклоном $0,100$ в. При переходе к более положительным значениям φ наблюдается уменьшение $i_{уст}$ с потенциалом также в соответствии с тафелевской

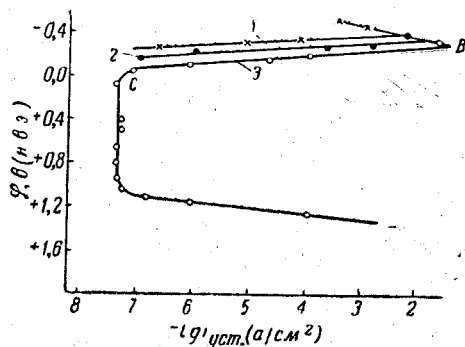


Рис. 4. Зависимость устойчивой скорости растворения хрома от потенциала при 25° в растворах H_2SO_4 : 1—0,01 н.; 2—0,1 н.; 3—1 н.

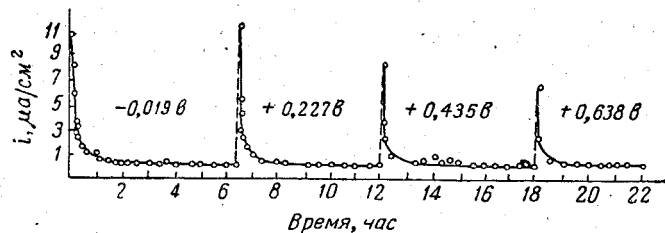


Рис. 5. Зависимость плотности тока при анодной поляризации хрома в 1 н. H_2SO_4 при 50° от времени выдерживания электрода при постоянном потенциале. Пунктирные линии означают возрастание тока при переходе от одного потенциала к другому.

и, наконец, снова наблюдается рост i с потенциалом (так называемая область перепассивации).

Потенциостатические кривые, подобные описанным для железа и хрома, получены также для ряда других металлов^{19, 21–23, 39, 42}. Имея много общего, эти кривые, однако, имеют и существенные различия. Например, на кривой для нержавеющей ста-

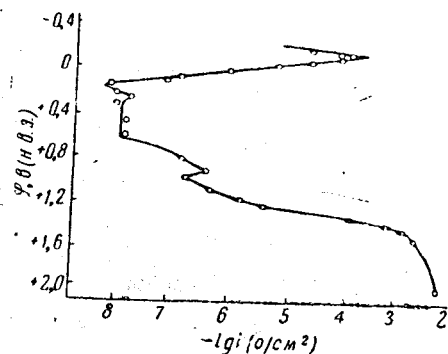


Рис. 6. Зависимость устойчивой скорости растворения нержавеющей стали 1X18H12T от потенциала в 1 н. H_2SO_4 .

ли (рис. 6)¹⁹, в отличие от кривых для хрома и никеля, можно отметить несколько последовательных возрастаний и падений скорости растворения с потенциалом.

Объяснение опытных закономерностей

Основываясь на том, что скорость растворения железа в области пассивации не зависит от потенциала, сторонники фазовой теории пассивности считают, что электрохимический процесс растворения железа сменяется в этой области процессом химического растворения защитного окисла. При этом предполагается, что пленка не имеет пор, так как в противном случае скорость растворения в порах зависела бы от потенциала. Кроме того, полагая, что поверхность железа в порах не может иметь потенциал положительнее потенциала пассивации, Феттер⁴³ делает вывод, что наличие пор в пленке неизбежно означало бы существование омических падений напряжения вдоль линий локальных токов между пленкой и порами, чему противоречат данные по измерению импеданса системы⁴³.

Другими доказательствами отсутствия пор в пленке являются, по мнению Феттера⁷, переход железа в раствор в пассивной области в виде Fe^{3+} , а не Fe^{2+} , а также расчет размера пор, который в точке $\varphi_{пас}$ приводит к значениям меньше молекулярных размеров, что лишено физического смысла.

По фазовой теории пассивности, растворение пленки компенсируется ее ростом, который осуществляется благодаря протеканию через пассивный электрод внешнего анодного тока i_k (в случае Fe в 1 н. H_2SO_4 $i_k = 7 \mu a/cm^2$)^{15, 35}. При этом ионы железа проходят от металла через защитный слой к поверх-

ности электрода под действием сильного электрического поля внутри слоя (10^6 — 10^7 в/см). Предполагается, что i_k зависит от потенциала $\varphi_{гр}$ на границе окисел/электролит по уравнению

$$i_k = k \exp(\alpha n F \varphi_{гр} / RT)$$

где $\alpha = 0,28^{44}$.

Принимается также, что защитный слой имеет конечную толщину, зависящую от потенциала⁴⁵, так как для сдвига потенциала электрода, находящегося в устойчивом состоянии, до некоторого нового значения требуется определенное время пропускать через него анодный ток $i > i_k$. При этом предполагается, что ток, равный разности между i и i_k , расходуется на дополнительный рост слоя.

Таким образом, развитые представления позволяют объяснить временные изменения тока при постоянном потенциале в пассивной области изменением толщины пленки во времени при данном потенциале. При этом предполагается, что в устойчивом состоянии каждому потенциалу соответствует определенная толщина пленки.

Для определения толщины пленки на железе применялись различные методы, например непосредственный аналитический⁴⁶ или рентгеноструктурный⁴⁷ методы, метод измерения поляризации отраженного от пассивного слоя света⁴⁸, методы определения количества электричества, необходимого для пассивации активного⁴⁹ или активации пассивного^{50, 51} железа. Все эти методы приводили к значениям 25—100 Å.

Удовлетворительно объясняя наблюдаемую на опыте зависимость i_k от природы металла и от pH раствора^{52, 53}, фазовая теория пассивности не может, однако, объяснить известное для ряда систем отсутствие строгой независимости i_k от φ , а также увеличение скорости растворения металла в области перепассивации. Повышение скорости растворения в этой области Франк и Вайль³⁵ связывают с изменениями в кристаллической решетке под действием выделяющегося одновременно кислорода. Такое заключение, однако, является неверным, так как в настоящее время известно, что на целом ряде металлов область перепассивации достигается задолго до начала выделения кислорода (см., например, рис. 4 для хрома и рис. 6 для нержавеющей стали)*.

Кроме того, с представлениями о фазовом покрытии трудно увязать данные по определению толщины защитных пленок на ряде металлов, которые приводят к значениям порядка монослоя^{51, 54, 55} или даже долей монослоя⁵⁶.

Наконец, серьезным возражением против фазовой теории пассивности является экспериментально доказанная^{30, 57} способность платины пассивироваться в отношении реакции ионизации водорода, т. е. ре-

акции, не связанной с переходом атомов электрода в раствор.

Другой точкой зрения на природу пассивного состояния являются адсорбционные представления^{18—21, 39, 40}. Согласно этим представлениям, пассивность металла вызывается адсорбцией на его поверхности компонентов электролита. Предполагается (в отличие от представлений фазовой теории пассивности), что при этом электрохимическая природа растворения сохраняется, а что изменяется только кинетика процесса, причем каждому потенциалу соответствует определенное, характеризующее величиной перенапряжения анодной реакции устойчивое состояние поверхности, для достижения которого требуется некоторое время.

Такие представления подтверждаются прежде всего опытными данными (согласующимися и с данными исследователей школы Бонхеффера) по длительному измерению скоростей растворения металла при переходе от одного значения потенциала к другому (рис. 5), из которых следует, что состояние поверхности электрода является закономерной функцией его потенциала и времени.

Кроме того, адсорбционная природа пассивности подтверждается результатами быстрых измерений поляризационных кривых на пассивном электроде, находящемся в устойчивом состоянии. Так, измерениями на хроме²⁰ было показано, что пока состояние электрода не успевает измениться, кривые φ —lg i имеют тот же наклон, что и в области активного растворения (рис. 7, пунктирные кривые).

Как было показано¹⁸, адсорбционная теория может объяснить независимость i_k от φ в пассивной области, если принять, что степень изменения состояния поверхности электрода связана с потенциалом экспоненциальной зависимостью.

Ускорение растворения в области перепассивации адсорбционная теория позволяет связать со способностью металла переходить в раствор в виде ионов высшей валентности, например в случае хрома в виде ионов хромата²⁰.

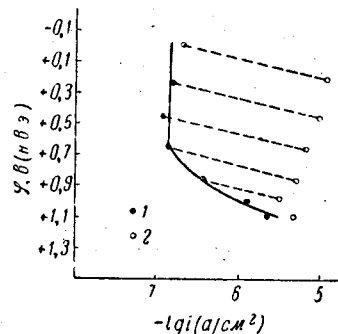


Рис. 7. Зависимость скорости растворения хрома в 1 н. H_2SO_4 при 50° от потенциала:
1—значения устойчивой скорости растворения; 2—значения тока, измеренные в первый момент после перехода от одного потенциала к другому.

Активация пассивных металлов

Экспериментальные данные

Для более глубокого понимания природы пассивного состояния могут служить опыты по активации пассивных металлов, наиболее детально проведенные немецкими авторами^{12, 35, 52, 58, 59} для железа. Как уже указывалось, для поддержания пассив-

* Такое заключение противоречит также высказанному ранее самим же Франком¹² утверждению, согласно которому для наступления пассивного состояния железа необходимо достижение потенциала выделения кислорода. Следует иметь в виду, что последнее утверждение, как показали многочисленные опыты, также неверно.

ного состояния металла в растворе в отсутствие окислителя требуется постоянно пропускать через него анодный ток. После выключения анодного тока потенциал пассивного электрода постепенно изменяется и в общем случае достигает значения, соответствующего активному состоянию металла в данном растворе, причем кривые изменения потенциала во времени после выключения тока имеют характерный вид.

Фладе⁵⁸, исследуя активирование пассивного железа в 0,1 н. H_2SO_4 при выключении анодного тока, нашел, что сразу после выключения тока потенциал железа от высоких положительных значений быстро падает до 0,73 в, после чего очень медленно изменяется до 0,57 в, давая на кривой своеобразную площадку.

Начиная от 0,57 в, скорость падения вновь возрастает, а при потенциале 0,49—0,51 в (названном Фладе «потенциалом превращения») увеличивается так сильно, что потенциал железа практически мгновенно достигает значения, свойственного активному металлу. Одновременно железо начинает растворяться с высокой скоростью.

Впоследствии опыты Фладе были неоднократно повторены^{12, 35, 47}, а природа «потенциала превращения», названного последующими исследователями Фладе-потенциалом, явилась предметом подробного изучения.

По данным Франка¹², в области pH от 0,31 до 4,02, независимо от анионного состава раствора, Фладе-потенциал φ_F связан с pH раствора уравнением

$$\varphi_F = 0,580 - 0,058\text{pH}$$

Вайль и Бонхеффер⁶² подтвердили справедливость этого уравнения и для растворов с pH до 6. По мнению Феттера⁷, с точки зрения термодинамических соображений уравнение $\varphi_F = \varphi_0 - 0,059 \text{ pH}$ должно быть справедливо не только для железа, но и для всех других пассивирующихся металлов, в том числе и благородных (Pt, Pd, Au).

Кривые, подобные кривым активирования пассивного железа после выключения тока, получены также для никеля⁵⁸ и для сплавов Fe—Cr¹³ в H_2SO_4 .

Если активировать пассивный электрод не выключением тока, а наложением на электрод, поддерживаемый в пассивном состоянии анодным током, импульсов катодного тока различной плотности, но постоянной длительности, то можно найти минимальный катодный ток, необходимый для перевода электрода в устойчивое активное состояние (т. е. сохраняющееся и по прекращении действия импульса)⁶². Аналогично¹² для каждого значения катодного тока существует некоторое минимальное время действия, требуемое для обеспечения устойчивого активного состояния железа, причем можно определить предельное значение активирующего катодного тока, характеризующееся тем, что при токах ниже этого значения активация железа не может иметь места даже при очень длительных импульсах.

Объяснение кривых спада потенциала после выключения тока

Многие исследователи считают, что задержка потенциала на кривой спада после выключения тока связана с восстановлением защитных окислов металла, и идентифицируют Фладе-потенциал с потенциалом образования этих окислов, утверждая, что при значениях φ положительнее φ_F защитные слои возникают, а при φ отрицательнее φ_F разрушаются. Тем самым Фладе-потенциал отождествляется с потенциалом пассивации $\varphi_{\text{пас}}$, так как принимается, что причиной пассивности является образование окисных слоев.

Однако давно известно, что такое представление встречает ряд серьезных возражений. Прежде всего трудно объяснить тот факт, что Фладе-потенциал для железа почти на 0,6 в отличается от обратимых потенциалов, отвечающих равновесию железа с его известными окислами (FeO , Fe_3O_4 и Fe_2O_3).

Противоречит развитым взглядам также и различие между $\varphi_{\text{пас}}$ и φ_F , которые в случае железа в 1 н. H_2SO_4 равны соответственно 0,46 в (из потенциостатической кривой¹⁶) и 0,56 в¹², в случае 2,8% Cr—Fe в 10%-ной¹³ H_2SO_4 ~0,45 в и ~0,48 в, а в случае хрома⁶⁰ в 1 н. H_2SO_4 —0,350 в и 0,0 в.

Наконец, исходя из развитых представлений, нельзя, не прибегая к дополнительным предположениям, объяснить ход кривой спада потенциала железа в нейтральных и щелочных растворах, для которых на этой кривой не наблюдается четкой задержки^{15, 52, 59}, и, например, в случае 1 н. NaOH активация длится неделями при равномерном падении потенциала*.

В соответствии с последними взглядами немецких исследователей^{59, 61, 62}, причиной пассивации железа как в кислых, так и в щелочных растворах является образование окисла одного и того же состава. В процессе активации при Фладе-потенциале имеет место восстановление этого окисла до окисла более низкой степени окисления, который немедленно растворяется в кислых и с трудом в щелочных растворах. В последнем случае низший окисел растворяется в высшем, образуя смешанные окислы переменного состава. Поэтому в щелочных растворах восстановление и образование защитного слоя происходят не при постоянном потенциале, а в некотором диапазоне потенциалов. При этом в точке φ_F состав окисла в щелочных растворах такой же, как в кислых растворах. Предполагается, что защитным слоем на железе является труднорастворимый окисел $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, причем пассивирующий слой имеет строение $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Внутри слоя Fe_3O_4 реализуется разность потенциалов 0,66 в за счет протекания необратимой реакции $\text{Fe} + 4\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{Fe}_3\text{O}_4$. Задержка в области φ_F связана с протеканием реакции $3\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$, характеризующейся потенциалом 0,58 в при pH=0. Резкий спад потенциала

* Следует отметить, что обычно с Фладе-потенциалом отождествляют не «потенциал превращения», введенный Фладе⁵⁸, а потенциал задержки на кривой, который не совпадает с «потенциалом превращения», так как даже в случае кислых растворов площадка на кривой всегда имеет некоторый наклон.

в точке φ_F на кривой спада в кислых растворах связан с высокой скоростью растворения Fe_3O_4 .

Такое объяснение Фладе-потенциала не является единственным. По мнению А. М. Сухотиной^{47,63}, пассивирующий слой на железе является Fe_3O_4 , и Фладе-потенциал представляет собою потенциал восстановления Fe_3O_4 по реакции $Fe_3O_4 + 6H^+ + 2e \rightarrow Fe + 2Fe^{2+} + 3H_2O$. При этом предполагается, что образование Fe_3O_4 происходит по другой реакции ($3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e$), при потенциалах положительнее $-0,085$ в (для $pH=0$), а в интервале $-0,05 < \varphi < 0,58$ в поверхность железа покрывается также окислами FeO и $\gamma-Fe_2O_3$.

Недавно было показано⁶⁰, что природу Фладе-потенциала можно объяснить, исходя из адсорбционных представлений, если при этом учитывать возможные изменения в составе раствора, происходящие при прохождении или после выключения анодного тока.

Чтобы при этом оценить характер изменения потенциала во времени после выключения тока, следует иметь в виду необходимость выполнения в каждый момент условия равенства скоростей анодных и катодных реакций, рассмотреть изменение этих скоростей во времени и сопоставить результаты такого анализа с измеренной независимым способом кривой зависимости устойчивой скорости растворения металла от потенциала.

В соответствии со взглядами Колотыркина⁶⁰, Фладе-потенциал имеет не термодинамическую, а чисто кинетическую природу, и не должен совпадать с потенциалом пассивации. С этой точки зрения целесообразно понимать под Фладе-потенциалом потенциал активации $\varphi_{акт}$ в отличие от определяемого по потенциостатической кривой потенциала пассивации $\varphi_{пас}$. Например, в случае хрома в 1 н. H_2SO_4 (см. рис. 4) $\varphi_{акт}$ соответствует точке C ($\sim 0,0$ в), а $\varphi_{пас}$ — точке B ($-0,350$ в).

* *
*

Как видно из изложенного, в настоящее время существуют две основные точки зрения относительно механизма пассивации и природы пассивного состояния. Согласно одной из них, торможение процесса растворения металла наступает в результате образования на его поверхности фазовой окисной пленки, изолирующей металл от электролита, согласно другой — пассивация является результатом образования на металлической поверхности адсорбированных слоев кислорода или кислородсодержащих соединений. Ни одно из этих представлений, взятое в общем виде, не является новым. Мнение о том, что пассивация железа связана с образованием на его поверхности или адсорбционной или фазовой окисной пленки, было высказано еще М. Фарадеем⁶⁴. В дальнейшем представление о фазовой природе пассивирующего слоя было широко развито в трудах многих исследователей и, в особенности, в трудах Эванса³, В. А. Кистяковского⁶⁵, Мюллера⁶⁶, Н. А. Изгарышева⁶⁷, Г. В. Акимова² и др. Выше было показано, что в последние годы эта точка зрения по-

лучила дальнейшее развитие в трудах немецких ученых школы Бонхеффера, взгляды которых разделяются многими другими исследователями.

Взгляды этих исследователей первоначально были развиты преимущественно для объяснения пассивации железа. Недавно Феттером⁷ было проведено обобщение изложенных представлений и распространение их на целый ряд металлов: Fe, Co, Ni, Cr, Al, Ta, Ti, Pt, Pd, Au и др. В таком обобщении не проводится различия между благородными металлами (которые, как известно, не покрываются фазовыми слоями), металлами группы железа (наличие пленок на которых нельзя считать доказанным) и такими, как Al, Ta и Ti (на которых явно образуются толстые, не обладающие электронной проводимостью пленки).

Существенным этапом в развитии другой точки зрения явились работы Лангмюра⁶⁸, взгляды которого были использованы затем в работах Таммана⁶⁹ и многих других исследователей для объяснения пассивности железа, никеля, кобальта, хрома и нержавеющей сталей. Дальнейшее развитие представлений об адсорбционной природе пассивирующего слоя связано с исследованиями Б. В. Эршлера⁷⁰, Б. Н. Кабанова¹, Улига⁷¹, Хаккермана⁷² и др. По мнению большинства этих исследователей, основной механизм защиты заключается в насыщении валентностей поверхностных атомов металла путем образования химических связей с адсорбирующимися частицами, что, однако, не приводит к разрушению металлической решетки и образованию новой решетчатой стехиометрического соединения. Если такие стехиометрические соединения и образуются со временем, то они служат только в качестве дополнительных диффузионных барьерных слоев.

В соответствии с результатами работ Б. Н. Кабанова и сотр.⁷³, исследовавших поведение потенциала железного электрода при его пассивации в щелочных растворах, анодная пассивация железа наступает уже при появлении на его поверхности кислорода в количестве значительно меньшем, чем это соответствует образованию монослоя, что говорит в пользу адсорбционной теории.

Аналогично в работе В. В. Лосева и Б. Н. Кабанова⁷⁴ по исследованию влияния интенсивности перемешивания и содержания ионов Fe^{3+} на электрохимическое поведение железа в горячих концентрированных растворах щелочей было показано, что в этих условиях имеет место частичная пассивация электрода, вызванная изменением состояния его поверхности. Авторы пришли к заключению, что наблюдаемое торможение анодного процесса не может быть обусловлено образованием на поверхности электрода фазовой пленки, а связано, по-видимому, с образованием нефазового пассивирующего поверхностного окисла, качество которого зависит от концентрации ионов Fe^{3+} у поверхности электрода.

В пользу адсорбционной теории говорят также результаты систематических исследований Р. Х. Бурштейн и сотр.⁷⁵ по пассивации железа по отношению к щелочным растворам, наблюдаемой после кратко-

временного выдерживания предварительно восстановленного и обезгаженного железа на воздухе.

В настоящее время отсутствует единая точка зрения как относительно природы частиц, адсорбции которых приводит к торможению анодного процесса, так и в вопросе о механизме этого торможения. Многие исследователи полагают, в частности, что действие большинства пассиваторов связано с прямым участием их в образовании пассивирующих слоев на металлах. В соответствии с этим в последние годы были предприняты неоднократные попытки определения адсорбции соответствующих молекул на металлических поверхностях, причем особое внимание было уделено исследованию пассиваторов типа HO_4^- . В большинстве этих опытов было установлено, однако, что на поверхности пассивного металла обнаруживается очень небольшое количество ингибиторов в любой форме. Так, например, Майн и Прайор⁷⁶ показали, что при пассивации железа ионами хромата поверхностная пленка состоит из Fe_2O_3 и содержит менее 10% Cr_2O_3 . Пауер и Хаккерман⁷⁷, использовавшие в аналогичных исследованиях радиоактивный хром, не обнаружили активности на поверхности стали в растворах с $\text{pH}=11$. По данным Картледжа²⁵, при использовании ионов пертехнециата пассивирование железа и стали наступает в условиях, когда определенное по активности количество технеция на поверхности составляет только доли процента от монослоя. Аналогичным методом показано⁷⁸, что пленка, образованная в аэрированных растворах, ингибированных фосфатами, содержит только несколько процентов фосфата.

По мнению Улига⁷⁹, торможение коррозионного процесса при адсорбции на металлической поверхности ионов хромата связано с тем, что кислородные атомы этих ионов обмениваются электронами с d -связью металла, меняя тем самым его химическую активность. Было также высказано предположение, что при адсорбции этих ионов образуется поверхностный дипольный слой, появление которого вызывает смещение электродного потенциала в сторону положительных значений. При этом, однако, не учитывается⁸⁰, что такой механизм поддержания электродного потенциала может быть реализован только при условии полного отсутствия каких-либо окислительно-восстановительных реакций на электродной поверхности, в том числе и реакции растворения металла. При наличии таких реакций потенциал металла неизбежно должен определяться их кинетикой, а действие пассиваторов на величину этого потенциала может проявляться только в том случае, если они оказывают влияние на скорости электродных процессов.

Картледж также считает^{81, 82}, что пассивирующее действие ионов типа хромата не связано с их окисляющей способностью, а является результатом адсорбции этих ионов на металлических поверхностях, что приводит к понижению химической активности электронов в металле и, вследствие этого, к торможению реакции выделения водорода. Благодаря этому увеличивается удельный вес реакции взаимодействия металла с кислородом, которая является ответст-

венной за образование пассивирующего фазового слоя окислов.

Следует, однако, заметить, что эти представления Картледжа находятся в явном противоречии с имеющимися данными по способности некоторых сплавов (на основе железа) переходить в пассивное состояние при введении в них небольших количеств металлов, обладающих низким перенапряжением водорода.

Б. В. Эршлер⁷⁰, исследовавший поведение платинового электрода в растворах HCl , также пришел к выводу, что пассивация этого металла связана с адсорбцией на его поверхности атомарного кислорода в количестве, не превышающем долей монослоя; возникающий при этом поверхностный дипольный слой вызывает такое изменение электрических свойств границы раздела и, в частности, такое перераспределение потенциала на этой границе, которые обуславливают торможение анодной реакции. Вполне возможно, что указанные выше эффекты могут оказывать какое-то влияние на кинетику анодного растворения металла, однако они не могут явиться основной причиной его пассивации, поскольку при этом трудно было бы объяснить, почему в одном случае такая адсорбция приводит к пассивации, а в другом к активации металлической поверхности.

При объяснении механизма действия адсорбированных атомов или ионов на реакцию анодного растворения металла необходимо учитывать, что такая адсорбция может приводить к изменению энергетического состояния реагирующей частицы на поверхности электрода и в объеме раствора³⁰.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, Изд. МГУ, 1952.
2. В. Г. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, ГНТИ, М., 1946.
3. Ю. Р. Эванс, Коррозия, пассивность и защита металлов, ГНТИ, 1941; U. R. Evans, Metallic Corrosion, Passivity and Protection, London, 1948.
4. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, М.—Л., 1951.
5. Н. Д. Томашов, Усп. хим., 25, 453 (1955).
6. А. М. Сухотин, Усп. хим., 25, 312 (1956).
7. K. J. Vetter, Passivierende Filme und Deckschichten, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1956, стр. 72.
8. R. Piontelly, Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques, 3, 51 (1952); H. Gerischer, Angew. Chem., 70, 285 (1958).
9. W. J. Müller, E. Löw, Z. Elektrochem., 40, 570 (1934).
10. K. F. Bonhoeffer, U. F. Frank, Z. Elektrochem., 55, 180 (1951).
11. K. F. Bonhoeffer, Z. Metallkunde, 44, 77 (1953).
12. U. F. Frank, Z. Naturforschung, 4a, 378 (1949), в русском переводе см. Коррозия металлов, 3, ИЛ, Л., 1957, стр. 390.
13. R. Olivier, International Committee for Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, London, 1955, стр. 314.
14. K. F. Bonhoeffer, K. J. Vetter, Z. phys. Chem., 196, 142 (1950).
15. K. F. Bonhoeffer, Труды 4-го Всесоюзного совещания по электрохимии, М., 1956 (в печати).
16. U. F. Frank, Z. phys. Chem. N. F., 3, 183 (1955).
17. К. Норре, Internationales Kolloquium über die Passivität der Metalle, тезисы докладов, Darmstadt, 1957, ч. II, стр. 39.

18. Я. М. Колотыркин, В. М. Княжева, Н. Я. Бунэ, Труды 4-го Всесоюзного совещания по электрохимии, М., 1956.
19. Н. Я. Бунэ, Я. М. Колотыркин, ДАН СССР, 111, 1050 (1956).
20. В. М. Княжева, Я. М. Колотыркин, ДАН СССР, 114, 1265 (1957).
21. Г. М. Флорианович, Я. М. Колотыркин, Н. К. Смирнова, ДАН СССР, 120, 845 (1958).
22. S. Morioka, K. Sakiyama, J. Japan Inst. Metals, 19, 157 (1955).
23. S. Morioka, K. Sakiyama, J. Japan Inst. Metals, 19, 31, 438, 598 (1955).
24. M. J. Pryor, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 100, 203 (1953).
25. G. H. Cartledge, Corrosion, 11, 335 (1955); J. Phys. Chem., 59, 979 (1955); 60, 28, 1571 (1956).
26. K. F. Simpson, G. H. Cartledge, J. Phys. Chem., 60, 1037 (1956).
27. Robertson, J. Electrochem. Soc., 98, 94 (1951).
28. H. C. Gatos, J. Electrochem. Soc., 103, 286 (1956).
29. H. H. Uhlig, D. N. Triadis, M. Stern, J. Electrochem. Soc., 102, 59 (1955).
30. Я. М. Колотыркин, Сборник трудов Физико-химического института им. Л. Я. Карпова, 1958 (в печати).
31. В. П. Батраков, ДАН СССР, 89, 321 (1953); 99, 97, 797 (1954); 107, 269 (1956); 117, 252 (1957).
32. Е. Н. Миролубов, Н. Д. Томашов, Н. П. Жук, Труды 4-го Всесоюзного совещания по электрохимии, 1956 (в печати).
33. М. М. Куртенов, Г. В. Акимов, ДАН СССР, 87, 93, 795, 1005 (1952).
34. Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, ДАН СССР, 104, 104 (1955); В. М. Новаковский, А. И. Левин, ДАН СССР, 99, 129 (1954); K. Hauffe, I. Pfeiffer, Z. Metallkunde, 45, 554 (1954).
35. U. F. Frank, K. Weil, Z. Elektrochem., 56, 814 (1952); в русском переводе см. Коррозия металлов, 3, ИЛ, Л., 1957, стр. 372.
36. J. H. Bartlett, L. Stephenson, J. Electrochem. Soc., 99, 504 (1952); в русском переводе см. Коррозия металлов, 3, ИЛ, Л., 1957, стр. 413.
37. U. F. Frank, Comité International de Thermodynamique et de Cinétique Electrochimiques, 4 (1953) (цит. по Z. phys. Chem., N. F., 3, 183 (1955)).
38. C. Edleau, Nature, 173, 739 (1954).
39. Я. М. Колотыркин, В. М. Княжева, ЖФХ, 30, 1990 (1956).
40. Я. М. Колотыркин, Internationales Kolloquium über die Passivität der Metalle, тезисы докладов, Darmstadt, 1957, ч. II, стр. 131.
41. U. F. Frank, Internationales Kolloquium über die Passivität der Metalle, тезисы докладов, Darmstadt, 1957, ч. II, стр. 33.
42. G. Okamoto, H. Kobayashi, M. Nagayama, N. Sato, Internationales Kolloquium über die Passivität der Metalle, тезисы докладов, Darmstadt, 1957, ч. I, стр. 163.
43. K. J. Vetter, Z. Elektrochem., 55, 274 (1951) в русском переводе см. Коррозия металлов, 3, ИЛ, Л., 1957, стр. 427.
44. K. J. Vetter, Passivierende Filme und Deckschichten, Berlin/Göttingen/Heidelberg, 1956, стр. 87.
45. K. J. Vetter, Z. Elektrochem., 58, 230 (1954).
46. W. Schwarz, Z. Elektrochem., 55, 170 (1951).
47. А. М. Сухотин, К. М. Карташова, ЖФХ, 31, 1256 (1957).
48. L. Tronstad, Trans. Far. Soc., 29, 502 (1933); L. Tronstad, C. W. Borgmann, Trans. Far. Soc., 30, 349 (1934); L. Tronstad, T. Höverstad, Z. phys. Chem., 170A, 172 (1934).
49. K. G. Weil, Z. Elektrochem., 59, 711 (1955).
50. K. F. Bonhoeffer и др., Z. Elektrochem., 47, 441, 536 (1941); Naturwis., 31, 270 (1943); Z. Elektrochem., 52, 29, 60, 67 (1948); K. J. Vetter, Z. Elektrochem., 55, 675 (1951); 56, 106 (1952); K. J. Vetter, H. J. Boos, Z. Elektrochem., 56, 16 (1952); K. F. Bonhoeffer, K. J. Vetter, Z. Elektrochem., 55, 675 (1951).
51. K. F. Bonhoeffer, Z. Elektrochem., 47, 147 (1941).
52. K. G. Weil, K. F. Bonhoeffer, Z. phys. Chem., N. F., 4, 175 (1955); в русском переводе см. Коррозия металлов, 3, ИЛ, Л., 1957, стр. 356.
53. K. J. Vetter, Z. Elektrochem., 58, 67 (1955).
54. R. H. Roberts, W. J. Shutt, Trans. Far. Soc., 34, 1455 (1938).
55. A. Hickling и др., Trans. Far. Soc., 43, 762 (1947); 44, 262 (1948); 46, 820 (1950).
56. W. H. Wade, N. Hackerman, Trans. Far. Soc., 53, 1636 (1957).
57. E. Wicke, B. Weblus, Z. Elektrochem., 56, 169 (1952); Э. А. Айказян, А. И. Федорова, ДАН СССР, 86, 1137 (1952); А. Н. Фрумкин, Э. А. Айказян, ДАН СССР, 100, 315 (1955); М. Вебер, M. Breiter, Z. Elektrochem., 60, 1080 (1956); К. И. Розенталь, В. И. Веселовский, ЖФХ, 31, 1555, 1732 (1957).
58. F. Flade, Z. phys. Chem., 76, 513 (1911).
59. K. G. Weil, Internationales Kolloquium über die Passivität der Metalle, тезисы докладов, Darmstadt, 1957, ч. II, стр. 5.
60. Я. М. Колотыркин, ЖФХ (1958) (в печати).
61. K. J. Vetter, Internationales Kolloquium über die Passivität der Metalle, тезисы докладов, Darmstadt, 1957, ч. II, стр. 15.
62. H. Gohr, E. Lange, Naturwis., 43, 12 (1956); Z. Elektrochem., 61, 1291 (1957).
63. А. М. Сухотин, Труды 4-го Всесоюзного совещания по электрохимии, 1956 (в печати).
64. M. Faraday, Experimental Researches in Electricity, 2, 244 (1844).
65. В. А. Кистяковский, Электрохимические реакции и электродные состояния некоторых металлов, 1910; Электрохимия, ч. II, 1916.
66. В. Мюллер, Электрохимическая теория коррозии, под редакцией Г. В. Акимова, 1938, стр. 151.
67. Н. А. Изгарышев, Исследование в области электродных процессов, М., 1914.
68. I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., 38, 2267 (1916).
69. G. Tamman, Z. anorg. Chem., 107, 104, 236 (1919); Stahl und Eisen, 42, 577 (1922).
70. Б. В. Эршлер, Труды 2-й конференции по коррозии металлов, 2, 52 (1943); ДАН СССР, 37, 258, 262 (1942); ЖФХ, 14, 357 (1940); 18, 131 (1944).
71. H. H. Uhlig, Ann. N. J. Akad. Sci., 9, 843 (1954).
72. N. Hackerman, Internationales Kolloquium über die Passivität der Metalle, тезисы докладов, Darmstadt, 1957, ч. I, стр. 33.
73. Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис, ЖФХ, 20, 995 (1946); Acta Physicochim., 21, 796 (1946); ДАН СССР, 58, 1685 (1947).
74. В. В. Лосев, Б. Н. Кабанов, ЖФХ, 28, 824, 914 (1954).
75. Р. Х. Бурштейн, Н. А. Шумилова, К. А. Гольберт, ЖФХ, 20, 789 (1946); Н. А. Шумилова, Р. Х. Бурштейн, ДАН СССР, 41, 475 (1948); R. Ch. Burstein, J. chim. phys., 54, 106 (1957); Р. Х. Бурштейн, М. Д. Суворов, И. А. Зайдемман, ЖФХ, 24, 214 (1950); Т. В. Калиш, Р. Х. Бурштейн, ДАН СССР, 81, 1093 (1951); Р. Х. Бурштейн, В. И. Лукьяничева, ЖФХ, 31, 1370 (1957); В. Н. Кабанов, R. Ch. Burstein, A. N. Frumkin, Disc. Far. Soc., 1, 234 (1947).
76. J. E. O. Maune, M. J. Pryor, J. Chem. Soc., 1831 (1949).
77. K. A. Powers, N. Hackerman, J. Elektrochem. Soc., 100, 314 (1953).
78. K. J. Pryor, M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 98, 263 (1951).
79. H. H. Uhlig, J. Wulff, Am. Inst. Mining Met. Engrs, 135, 944 (1939); H. H. Uhlig, Trans. Electrochem. Soc., 85, 357 (1944).
80. Б. Н. Кабанов, Prace Konferencji elektrochemicznej, 1955, Warszawa, 1957, стр. 515.
81. G. H. Cartledge, J. Electrochem. Soc., 104, 420 (1957).
82. G. H. Cartledge, J. Phys. Chem., 61, 973 (1957).