

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ КОРРОЗИИ И ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

Н. Д. Томашов (Москва)

ВВЕДЕНИЕ

Теория коррозии и защиты металлов может рассматриваться в настоящее время как самостоятельная наука с таким же правом и основанием, как, например, металловедение. Обе эти дисциплины являются частями физической химии, но уже сейчас вследствие углубленного и самостоятельного их развития и особого практического значения уже вполне оформились как самостоятельные области науки.

Предметом науки о коррозии и защите металлов является изучение явлений физико-химического разрушения поверхности металлов и сплавов и установление общих закономерностей разрушения металлической структуры (решетки) под влиянием внешней среды. Практическая направленность этой дисциплины заключается в разработке и научном обосновании эффективных методов защиты металлов и металлических конструкций в разнообразных условиях их эксплуатации.

Первый научный подход к явлениям растворения металлов в электролитах был сделан, как известно, великим основоположником физической химии М. В. Ломоносовым еще в первой половине XVIII в.¹ С тех пор наука о разрушении металлов под влиянием различных сред непрерывно развивалась в соответствии с запросами практики и окончательно оформилась в самостоятельную дисциплину — науку о коррозии и защите металлов уже в наши дни. Многие ученые потрудились над созданием науки о коррозии и защите металлов.

Большое значение для развития науки о коррозии и защите металлов в нашей стране имели в первую очередь работы Кистяковского^{2, 3}, Изгарышева⁴⁻⁷, Фрумкина⁸⁻⁹, Акимова¹⁰⁻¹³ и их многочисленных учеников и последователей.

В этой статье неуместно повторять известные данные о колоссальном ущербе, приносимом коррозией, и о большом значении борьбы с коррозией. Можно только напомнить, что развитие ряда новых важных областей техники не могло бы быть осуществлено, если бы не существовало эффективных мер борьбы с коррозией и если бы трудами металлургов и коррозиологов не были созданы специально для этих целей коррозионноустойчивые сплавы. Так, например, производство азотной кислоты и ряда других химических продуктов немислимо без применения нержавеющей и кислотостойких сталей. Современные реактивные авиационные моторы невозможно построить без использования металлических материалов повышенной жаростойкости, жаропрочности и кислотостойкости.

Коррозия металлов определяется не только составом и характером сплава или состоянием его структуры, т. е. внутренними факторами, но сильно зависит также и от внешних факторов: состава коррозионной среды, скорости ее движения, температуры и т. д. Здесь, однако, мы остановимся в основном на внутренних факторах и главным образом на влиянии изменения состава или структуры сплава на скорость коррозии при постоянных внешних условиях. Мы также ограничимся наиболее

распространенным случаем коррозии в электролитах — электрохимической коррозией металлов*.

РОЛЬ ЛОКАЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРИ КОРРОЗИИ СПЛАВОВ

Механизм коррозии металлов и сплавов в электролитах, как это следует из современных взглядов, развитых в работах А. Н. Фрумкина, Г. В. Акимова и их учеников, имеет электрохимическую природу и может быть описан на основании общих принципов электрохимической кинетики^{9, 11, 14, 15}.

В настоящее время можно считать установленным, что функционирование коррозионных (локальных) микро- или макроэлементов на поверхности растворяющегося металла не является первопричиной коррозионного разрушения металла. Первопричиной коррозии является термодинамическая неустойчивость большинства металлов и сплавов в условиях атмосферы и большинства водных растворов.

Возможны различные пути коррозионного процесса. В некоторых случаях могут преимущественно протекать процессы электрохимической коррозии без резкой дифференциации катодных и анодных процессов на отдельных участках (гомогенно-электрохимический механизм коррозии). Не исключается также и возможность осуществления коррозионного процесса путем непосредственного взаимодействия металлической поверхности с окружающей жидкой или газообразной средой без его разделения на отдельные анодные и катодные ступени (химическая коррозия металлов). Однако в случае электропроводной коррозионной среды и при наличии электрохимической гетерогенности поверхности металла, оказывается более вероятным и преимущественно реализуемым третий путь — гетерогенно-электрохимический механизм коррозии^{14, 15}. Анализ большинства практических случаев коррозии с несомненностью подтверждает, что основной коррозионный эффект вызывается процессом, протекающим с достаточно четкой дифференциацией катодных и анодных процессов на отдельных участках, и таким образом должен быть связан с функционированием микро- или макрокоррозионных пар. Неравномерный характер разрушения поверхности металлических сплавов, обычно визуально наблюдаемый при коррозии в электролитах, связан с работой макрокоррозионных пар. Работа микропар еще более вероятна по причине меньшего торможения для них от омического сопротивления, а также возможности непрерывного накопления катодных примесей на поверхности в течение процесса коррозии и других причин, создающих электрохимическую микронеоднородность поверхности^{11, 14, 15}. С полным основанием можно связывать недостаточную коррозионную устойчивость металлического сплава, в подавляющем числе случаев практической коррозии, с большой эффективностью работы коррозионных электрохимических пар на его поверхности.

Таким образом, вопрос, почему одни металлические сплавы более устойчивы, а другие менее устойчивы в данных условиях, в значительной мере равнозначен вопросу, почему на одних сплавах коррозионные пары работают менее активно, а на других более активно.

На основании гомогенно-электрохимической теории коррозии, развитой в работах Фрумкина, Колотыркина, Дурдина, Скорчелетти, Шульгина и др.^{8, 9, 16-21}, также возможно провести последовательный анализ путей повышения коррозионной устойчивости сплавов и придти к выводам, аналогичным полученным нами в этой работе. Мы предпочитаем, однако, подобное рассмотрение сделать именно на основе гетерогенно-

* Теория газовой коррозии и принципы коррозионноустойчивого легирования жаростойких сплавов были рассмотрены в другой работе¹⁴.

электрохимической теории по причине большей общности и большей вероятности ее применения для трактовки коррозии сплавов и технических металлов.

Здесь мы не предполагаем разбирать общие вопросы теории электрохимической коррозии, они исчерпывающе даны в ряде руководств^{9, 12, 14, 15, 22}. Коснемся только понятия о контролирующем факторе коррозии и вопроса о влиянии катодных включений на коррозионную устойчивость металлов, что непосредственно важно для вывода основных закономерностей коррозионной устойчивости металлических сплавов.

КОНТРОЛИРУЮЩИЙ ФАКТОР КОРРОЗИИ

Кинетика работы коррозионных элементов, определяющая скорость электрохимической коррозии в большинстве практических случаев коррозии, зависит от степени торможения общего коррозионного процесса на трех основных его этапах: в анодном процессе, в катодном процессе и в процессе переноса зарядов в металле и электролите. Можно легко сделать относительную оценку величин торможения электрохимической коррозии на этих

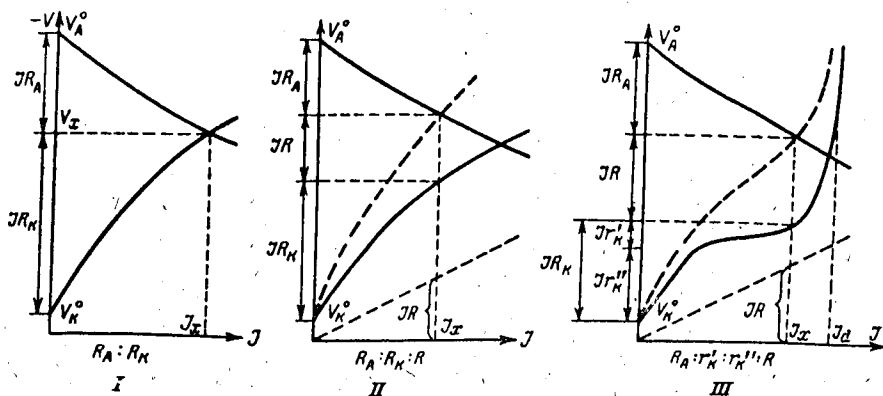


Рис. 1. Определение характера контроля коррозионного процесса на основе анализа поляризационных диаграмм коррозии:

I — омическое сопротивление мало: соотношение $R_A : R_K$ определяется по соотношению $j_R A : j_R K$. II — общий случай. Соотношение $R_A : R_K : R$ определяется по соотношению $i_R A : i_R K : i_R$. III — более детальная характеристика катодного контроля. Соотношение $R_A : r_K' : r_K'' : R$ определяется по соотношению $i_R A : i_R K : i_R$ с учетом уравнений

$$R_K = r_K' + r_K'' \quad \text{и} \quad \frac{r_K'}{r_K''} = \frac{I_d - I}{I},$$

где r_K' — торможение от катодной реакции; r_K'' — торможение от диффузии деполаризатора; I — ток коррозии; I_d — предельный диффузионный ток (более детальный расчет см. **)

основных этапах, а также и на более элементарных стадиях, на которые они могут быть, в свою очередь, подразделены, так как все они имеют одну и ту же размерность (омы). Соотношение величин торможения на отдельных этапах, измеряемое обычно по величине падения напряжения на этом этапе, является важнейшей характеристикой коррозионного процесса для данных условий коррозии и может быть названо характером контроля данного коррозионного процесса.

В настоящее время на основании построения и анализа поляризационных диаграмм коррозии разработаны методы количественного определения характера контроля коррозионного процесса^{14, 15, 22, 23}; на рис. 1 показаны простейшие примеры подобных графических расчетов. Для случаев коррозии, когда омическое торможение сравнительно невелико и им

можно пренебречь (рис. 1, I), соотношение между анодным и катодным контролем определяется по отношению изменений потенциалов при анодной и катодной поляризации. В случае необходимости может быть также рассчитано и соотношение между анодным, катодным и омическим торможением (рис. 1, II) и даже соотношение между более элементарными стадиями коррозионного процесса. Например, можно разделить общее катодное торможение на торможение катодного процесса, вызванное затрудненной диффузией и вызванное катодным перенапряжением, и таким об-

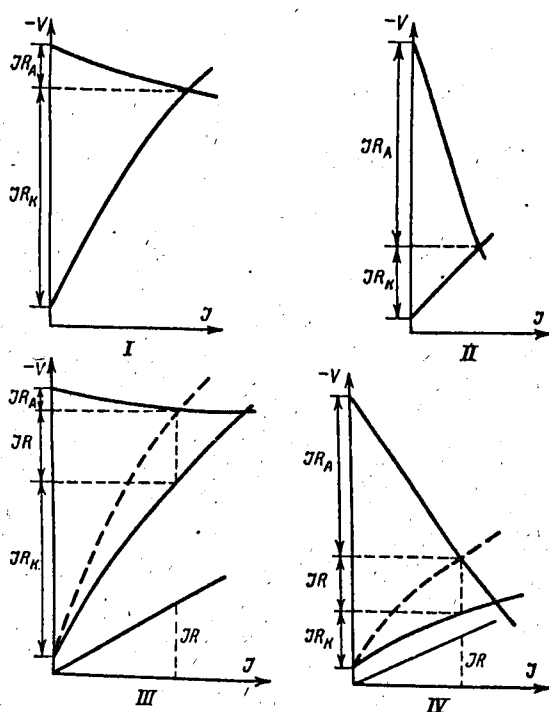


Рис. 2. Характерные случаи контроля коррозионного процесса для различных условий коррозии:

I — активная коррозия в электролитах; II — коррозия в пассивном состоянии; III — коррозия за счет макропар (почвенная коррозия); IV — коррозия под тонкой пленкой влаги (атмосферная коррозия)

(например, в морской воде), а также коррозия Fe, Zn, Al и других металлов в разбавленных растворах неокисляющих кислот.

Наоборот, в условиях медленного растворения пассивированных металлов сильно возрастает значение анодного торможения, которое в этом случае может иметь соизмеримую величину с катодным торможением или даже превосходить его (рис. 2, II). По такому типу идет коррозия железа в концентрированной азотной кислоте или нержавеющей сталей в большинстве аэрированных солевых растворах. Явление пассивности, как это было нами отмечено²⁷, вообще наиболее рационально может быть определено как уменьшение скорости коррозии вследствие увеличения анодного торможения (контроля). Определение степени анодного контроля может быть положено в основу количественной характеристики пассивирования металлов для данных условий коррозии. На этом основании нами была рассчитана степень пассивного состояния четырнадцати металлов в аэрированном 0,5N растворе NaCl (см. табл. 1).

Роль омического фактора может быть достаточно велика в условиях, когда основной коррозионный эффект определяется работой по микро-, но макропар, как это часто бывает в условиях почвенной коррозии при создании пар неравномерной аэрации на протяженных объектах, напри-

разом определить соотношение между торможением анодным, диффузионным торможением катодного процесса, перенапряжением катодного процесса и торможением омическим, т. е. $R_A : r'_k : r''_k : R$, как это показано на рис. 1, III.

В ряде работ, например в работе Фрумкина и Леви-ча²⁴, а также в наших исследованиях^{14, 25}, было показано, что при работе коррозионных микропар в электролитах значение омического торможения невелико и скорость процесса коррозии контролируется катодным и анодным факторами. Если процесс коррозии протекает достаточно активно (без заметного пассивирования), то характерным является сравнительно малая величина анодного торможения и большая величина катодного торможения (рис. 2, I). По такому типу идет коррозия железа и ряда других металлов в растворах хлоридов

ТАБЛИЦА 1

Равновесный V_n - и стационарный V_x -потенциалы, коэффициент пассивности P и характер зависимости коррозии от pH раствора (K_{pH}) для ряда металлов в азрированном растворе 0,5 N NaCl

Me	V_n	V_x	P	K_{pH} 0 → 14
Cu	+0,337	+0,058	~0,0	∖
Pb	-0,126	-0,312	~0,0	√8
Sn	-0,136	-0,205	~0,0	√8,5
Mo	-0,20	+0,105	0,49	√
Ni	-0,250	-0,007	0,37	∖
Co	-0,277	-0,144	0,20	∖
Cd	-0,403	-0,531	~0,0	∖
Fe	-0,440	-0,30	0,18	√14
Cr	-0,74	-0,109	0,74	∖
Zn	-0,763	-0,782	0,023	√12
Mn	-1,18	-1,00	0,13	∖
Al	-1,66	-0,571	0,82	√6,5
Be	-1,85	-0,764	0,73	√
Mg	-2,37	-1,401	0,47	∖

Порядок убывания степени пассивности:

Al—Cr—Be—Mo—Mg—Ni—Co—Fe—Mn—Zn—Cd—Sn—Pb—Cu

Примечания. 1. Потенциалы даны по отношению к нормальному водородному электроду.

2. Коэффициент пассивности P равен отношению анодного торможения к катодному торможению при работе данного коррозионного элемента. Чем больше коэффициент пассивности, тем более совершенна степень пассивного состояния данного металла при его коррозии в растворе NaCl. Подробнее о расчете степени пассивности состояния см. 14,27.

3. Значок ∖ указывает на уменьшение скорости коррозии данного металла с возрастанием значения pH от 0 до 14.

Значок √ указывает на минимум коррозии при обозначенной рядом величине pH.

мер трубопроводах. Подобные случаи будут интерпретироваться поляризационной диаграммой коррозии, приведенной на рис. 2, III. При атмосферной коррозии (электрохимической коррозии под тонкой пленкой влаги) омический и анодный факторы могут играть существенную роль (рис. 2, IV).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ГЕТЕРОГЕННОСТИ НА КОРРОЗИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА

Уже со времени возникновения электрохимической теории коррозии металлов придавалось большое и вполне обоснованное значение влиянию структуры металлического сплава на его коррозионное поведение в растворах электролитов.

Если поверхность идеально чистого металла может (весьма условно) рассматриваться как поверхность, приближающаяся к гомогенной, то у металлического сплава по его природе всегда будет неоднородная, гетерогенная поверхность. Например, точчайшая атомная гетерогенность существует у твердых металлических растворов, более крупная структурная гетерогенность — у сплавов эвтектической структуры. Наконец, это может быть неоднородность, зависящая от вторичного выделения на

корродирующей поверхности более положительного катодного компонента или обусловленная ликвацией сплава и другими причинами^{11, 14, 15}.

Важно установить, как влияет на коррозионное поведение сплава появление подобной структурной неоднородности и в первую очередь появление катодных включений в анодном фоне сплава. Влияние отдельных анодных включений в катодном фоне не представляет большого интереса для разбора, вследствие того, что в этом случае электрохимическая гетерогенность не будет устойчивой в течение длительного времени. Отдельный, изолированный в структуре сплава анод растворится в первую очередь и сплав перейдет к однофазной структуре, как это показано на рис. 3 (I и II).

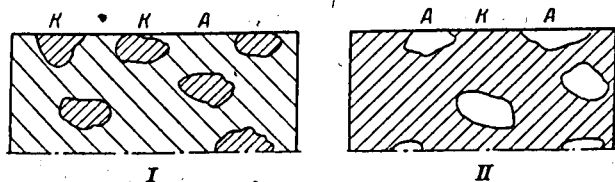


Рис. 3. Два случая структурной электрохимической гетерогенности corroдирующего сплава:

I — включение — катод (K); основной фон — анод (A); II — включение — анод (A); основной фон — катод (K)

Широко распространено мнение, что гетерогенная структура металлического сплава соответствует установлению большей скорости коррозии сплава. В ряде руководств²⁸ пониженная устойчивость сплава связывается непосредственно с наличием в нем катодных загрязнений (микрокатодов). Наоборот, отсутствие связи между увеличением катодных примесей в сплаве и повышением скорости коррозии часто трактуется как доказательство отсутствия электрохимического механизма коррозии в данном случае.

Однако анализ возможной роли катодных включений, проведенный на основе современной теории электрохимической коррозии, показывает, что наличие в сплаве катодных включений не всегда ведет к ускорению коррозионного процесса. По нашему мнению, в зависимости от условий, могут иметь место следующие четыре характерных случая влияния катодных включений на скорость коррозии металла:

1. Ускорение коррозионного процесса вследствие возникновения электрического тока между катодным включением и остальной анодной поверхностью.
2. Ускорение коррозионного процесса в большей степени, чем это соответствует возникающему току в контакте с катодным включением.
3. Малое влияние катодных включений на коррозионный процесс.
4. Уменьшение скорости коррозии под влиянием образования микро- или макрокатодных включений.

Рассмотрим более детально эти четыре случая действия катодных гетерогенных включений на скорость коррозии металлического сплава в различных условиях коррозии.

1. *Появление микрокатодов, увеличение их площади или эффективности их работы приводят к увеличению скорости коррозии, пропорциональной возникающему току между металлом и данным катодным включением.*

Это наиболее обычное и очевидное действие микро- и макрокатодов на коррозионный процесс служило предметом самого широкого и всестороннего исследования, начиная с гипотезы электрохимического растворения цинка в кислоте, данной де ля Ривом в 1830 г., и кончая современными многочисленными работами по коррозии и растворению металлов. Громадное число коррозионных процессов, например растворение ряда

металлов в неокисляющих кислотах, обусловлено именно подобным ускоряющим влиянием катодных включений. Сюда, например, относятся классические случаи ускорения растворения цинка в разбавленной соляной или серной кислотах при введении в его структуру Fe, Cu, Pt и других катодных примесей (см., например, рис. 4). Подобное же ускорение процесса растворения в неокисляющих кислотах наблюдается для железа, стали и чугуна, под влиянием включений более благородных структурных составляющих. Для стали и чугуна такими микроатомами могут являться, в частности, включения графита или карбидов железа.

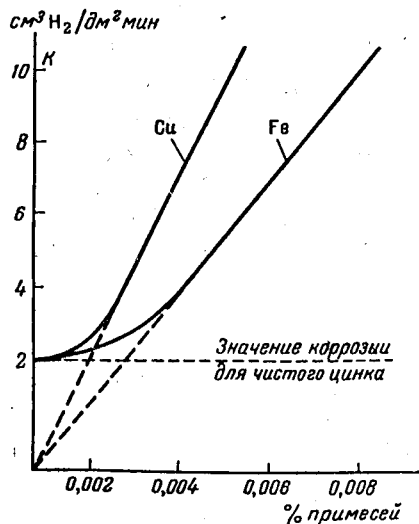


Рис. 4. Влияние примесей меди и железа на скорость растворения чистого (99,992) Zn в 1,8%-ном растворе H_2SO_4

Пунктир — возможное продолжение кривой для абсолютно чистого, электрохимически гомогенного Zn

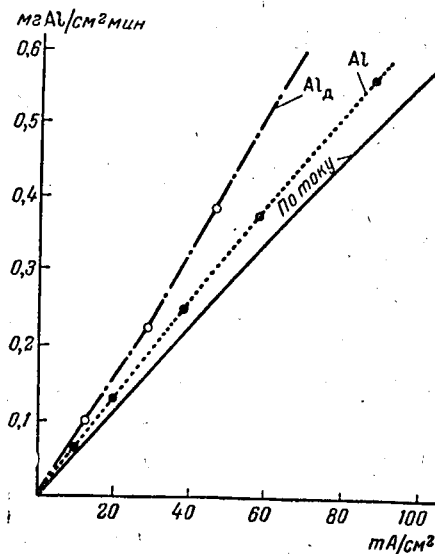


Рис. 5. Скорость растворения алюминия (Al) и дуралюмина (Al_n) при анодной поляризации в 0,5 N растворе $NaCl^{29}$

Во всех этих случаях основным контролирующим фактором является катодный процесс, и скорость коррозии возрастает с увеличением площади катодных включений. Характерным здесь является также увеличение скорости растворения сплава во времени по мере накопления катодных примесей на поверхности (наличие индукционного периода). Если смоделировать такой процесс коррозии, например на паре: чистейший цинк — платина, то оказывается, что скорость коррозии такой модель (Zn—Pt) будет возрастать пропорционально увеличению силы тока пара, например, вследствие увеличения площади катода. Линейная зависимость скорости растворения от количества введенной в металл катодной структурной составляющей может быть прослежена также для некоторых сплавов, особенно при сравнительно небольших добавках катодного компонента, т. е. в условиях, когда основным контролирующим фактором оказывается катодное перенапряжение. Подобное увеличение скорости коррозии с увеличением площади катодных включений возможно не только при катодном процессе выделения водорода, но также и при коррозии с кислородной деполяризацией. Однако в последнем случае это будет наблюдаться реже, а именно тогда, когда основное торможение определяется не диффузией кислорода, а перенапряжением.

2. Катодные включения ускоряют процесс коррозии с большей степенью, чем это соответствует коррозионному току, возникающему с паре «металл — катодное включение».

Подобные случаи действия катодного включения или катодного контакта наблюдаются у тех металлов и в таких условиях коррозии, когда анодная поляризация вызывает добавочную активацию основного металла. Чаще это явление будет наблюдаться, когда металл в заметной степени пассивирован и, следовательно, имеет заметно более положительный стационарный потенциал коррозии по сравнению с равновесным потенциалом и, кроме того, когда анодная поляризация (например, вследствие присутствия Cl^- -ионов в растворе) способствует депассивированию.

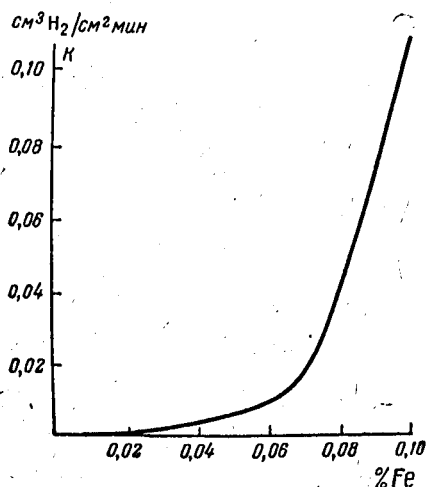


Рис. 6. Влияние примеси железа на скорость коррозии чистого (99,998%) алюминия в 2N растворе HCl

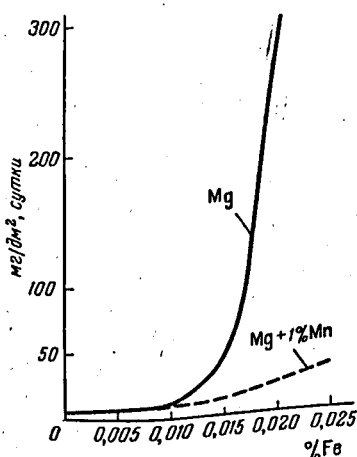


Рис. 7. Влияние примеси железа на скорость коррозии чистого (99,998%) магния и сплава $\text{Mg} + 1\% \text{Mn}$ в 3%-ном растворе NaCl

Это явление, известное под названием отрицательного разностного эффекта и установленное экспериментально применительно только по отношению к внешнему катодному контакту или поляризации металла внешним анодным током²⁹ (например, см. рис. 5), с полным основанием должно относиться также и к действию микрокатодных включений. В последнем случае увеличение числа и размеров катодных включений в сплаве будет увеличивать скорость коррозии в большей степени, чем это соответствует возникающему коррозионному току между данным включением и остальной поверхностью сплава. Добавочное увеличение скорости коррозионного процесса здесь происходит вследствие депассивирования и протекания процесса электрохимической или химической коррозии на новых участках металлической поверхности, освобожденной от защитной пленки.

Такое влияние катодных включений надо предполагать у тех металлов, на которых в определенных условиях наблюдается указанное явление отрицательного разностного эффекта. Повышенная чувствительность алюминия и магния к катодным включениям или более электроположительным структурным составляющим при коррозии в разбавленной соляной кислоте или растворах хлоридов должна быть отнесена в первую очередь за счет подобного механизма действия микрокатодов. На рис. 6 и 7 приведены графики зависимости скорости коррозии Al в растворе HCl и Mg в 3%-ном растворе NaCl от содержания железа, являющегося катодным загрязнением. Как видно, загрязнение металла железом вызывает прогрессивно увеличивающуюся скорость коррозии.

3. Малое влияние катодных включений на коррозионный процесс обычно относится к случаю основного диффузионного торможения про-

процесса катодной деполяризации, идущей за счет реакции понижения кислорода. В этом случае увеличение площади катодных участков в результате введения катодных структурных составляющих может заметно и не увеличивать скорости коррозии вследствие того, что пути диффузии кислорода к отдельным уже ранее имевшимся в металле тонко диспергированным микроэлектродам накладываются друг на друга. Таким образом, весь объем электролита диффузионного слоя, прилегающего к поверхности металла, уже целиком используется в процессе диффузии, как это показано на схеме рис. 8, и дальнейшее появление новых микрокатодов уже не может в заметной степени повысить мощность диффузии и, следовательно, поднять скорость процесса коррозии.

Если условия коррозии таковы, что катодный и анодный контроль соизмеримы, то малое влияние катодных включений на скорость коррозии может, естественно, наступить также вследствие взаимной компенсации облегчения катодного процесса (от относительного увеличения площади микрокатодов) с параллельно возникающим затруднением в протекании анодного процесса (от относительного уменьшения анодной площади или возникающего пассивирования, как это мы разбираем ниже).

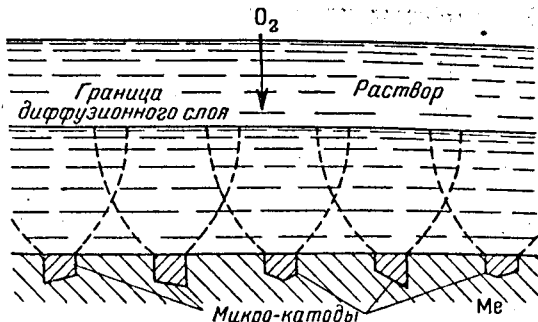


Рис. 8. Пути диффузии деполяризатора (O_2) к микроэлектродам на корродирующей поверхности (схема)

4. Уменьшение скорости коррозии под влиянием образования или увеличения микрокатодных включений. Это не столь очевидное влияние катодных включений на коррозионный процесс не является, тем не менее, каким-либо исключительным явлением, а, как показывают результаты исследований³⁰, довольно широко распространено и также может быть использовано для получения повышенной коррозионной устойчивости сплавов.

Такое действие катодных включений будет при коррозии наблюдаться в случае возможности возникновения анодной пассивности сплава. В таких случаях наличие катодных включений будет увеличивать анодную деполяризацию остального анодного фона и, вследствие изменения его потенциала в сторону более положительных значений, будет способствовать большей легкости пассивирования и большей устойчивости пассивного состояния, однако лишь при условии отсутствия в растворе активных, депассивирующих ионов (например, ионов Cl^-).

Этот случай влияния катодных структурных составляющих практически наиболее интересен, так как выявляет новый принцип получения коррозионноустойчивых сплавов, обратный тому, которого обычно придерживаются в коррозионной практике, а именно, не путем возможного уменьшения катодных структурных составляющих в сплаве, но путем их намеренного введения в сплав.

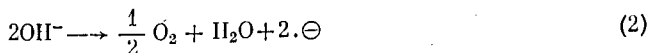
УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ ПАССИВНОГО СОСТОЯНИЯ МЕТАЛЛА

В более ранних исследованиях^{14,27} было показано, что явление пассивности при коррозии металлов с полным основанием может быть рассмотрено как явление анодной пассивности, т. е. пассивности в отношении анодного процесса коррозионного микрогальванического элемента. Следовательно, вообще пассивирование металла или сплава будет происходить тогда, когда имеются условия для анодного пассивирования анодной составляющей сплава.

Очевидно, всякая реакция на электроде, дающая электроны во внешнюю цепь, должна рассматриваться как анодный процесс. Кроме анодной реакции перехода металла в ионное состояние



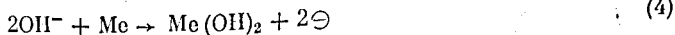
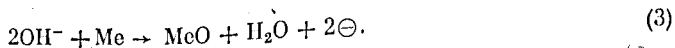
анодными процессами могут быть также разряд на аноде анионов, например разряд ионов гидроксидов с выделением газообразного кислорода:



Этот процесс протекает при значительно более положительном потенциале, по сравнению с первым процессом (начиная с потенциала $+1,23\text{V}$ при $\text{pH} = 0$).

По современным воззрениям анодная пассивность имеет ту же природу, что и пассивность в окислительных средах, без наложения анодного тока, т. е. объясняется возникновением фазовой или адсорбционной, чаще окисной, но иногда и солевой пленки и ее экранирующим^{2, 3, 11, 14} или электрохимически тормозящим действием⁹, на анодный процесс. Пленочная и адсорбционная теории не противоречат, но дополняют друг друга. Анализ опытных данных показывает, что только сочетанием пленочной и адсорбционной теорий пассивности возможно объяснить все многообразие различных случаев пассивирования. Если принять экранирующий пленочный механизм пассивирования, то надо признать, что образующаяся пассивная пленка не пропускает через себя ионы металла (тормозя анодный процесс перехода ионов металла в раствор), но не прекращает прохождения электронов от раствора к металлу, что подтверждается возможностью протекания анодного процесса разряда анионов, например выделения на аноде кислорода.

Возникновение окисных или гидроокисных защитных слоев на аноде следует рассматривать также как анодный процесс, например:



Такое представление о механизме возникновения анодной пассивности дает возможность рассчитать потенциал, до которого должен быть поляризован анод, чтобы наступила термодинамическая возможность пассивирования. Очевидно, это будет потенциал, необходимый для протекания анодного процесса образования окисных или гидроокисных пленок — реакции (3) или (4). Этот потенциал может быть рассчитан из термодинамических данных. Например, для реакции (3) на основании анализа работы обратимой цепи $\text{Ni}|\text{NiO}|$, кислота $[\text{H}^2|\text{Pt}]$ проведенный нами^{14, 27} приближенный расчет дает значение $+0,11\text{V}$. Следовательно, потенциал $+0,11\text{V}$ будет представлять наименьший потенциал (по отношению к 1 N водородному электроду), при достижении которого на Ni -анноде станет возможным протекание анодной реакции образования окисла никеля, т. е. образование защитных окислов не вследствие вторичных процессов взаимодействия электролита и продуктов анодного и катодного процессов, но в результате первичного анодного электрохимического окисления. Таким образом, если имеется активный никелевый электрод с потенциалом $-0,25\text{V}$, то вначале при анодной поляризации на электроде будет протекать анодный процесс растворения никеля и только после достижения потенциала $+0,11\text{V}$ может начаться анодный процесс образования окисной пленки.

Проведение подобных расчетов для железного анода дало минимальную величину потенциала, при котором возможно протекание анодного процесса образования пленки Fe_2O_3 , равную $-0,081\text{V}$.

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО СПЛАВА ПРИ ЕГО ДОПОЛНИТЕЛЬНОМ ЛЕГИРОВАНИИ КАТОДНЫМИ ПРИСАДКАМИ

Принципиальная возможность достижения повышенной устойчивости сплава (в условиях вероятного пассивирования) под влиянием добавочного катодного легирования может быть разъяснена путем анализа диаграммы коррозии (рис. 9). Здесь *ABCD*FG — кривая анодной поляризации в условиях вероятного анодного пассивирования*. При достижении плотности тока и потенциала электрода, соответствующих точке *C*, наступает анодное пассивирование;

при этом сила тока в цепи резко падает (точка *D*) и дальнейшая сильная поляризация обусловлена анодной поляризацией пассивного металла. Кривая *GFEDH* показывает обратный или повторный ход кривой анодной поляризации и характеризует некоторую устойчивость уже возникшего пассивного состояния, *KBS* — кривая катодной поляризации за счет собственных катодов сплава без введения добавочных активных катодов. Эта кривая указывает на сравнительно высокую катодную поляризацию. Пересечение кривой *KBS* и кривой анодной поляризации происходит на участке активного состояния электрода в точке *B*. Локальный ток, характеризующий скорость коррозии электрода в отсутствие добавочных катодов, будет определяться отрезком *MB*. При возникновении на поверхности металла (например, путем легирования сплава) добавочных активных катодов катодная эффективность будет значительно повышена. Катодная кривая для этого случая (*KEPL*), соответствующая значительно меньшей катодной поляризации, пересекается, как показано на рис. 9, с анодной кривой *ABCEFG* уже на участке пассивного состояния (точка *E*). В этом случае коррозионный ток определяется отрезком *NE* и имеет заметно меньшую величину, чем коррозионный ток для сплава без добавочных катодных включений (отрезок *MB*).

Нетрудно заметить, что при недостаточном увеличении катодной эффективности или при условиях, не благоприятствующих анодному пассивированию, например при наличии иона Cl^- в растворе, активный участок анодной кривой простирается до очень больших плотностей тока — кривая *ABCP*. В этом случае с увеличением катодной поверхности будет происходить обычное увеличение локального тока (до значений, соответствующих точке *P*), а следовательно, и увеличение скорости коррозии. Из диаграммы также следует, что если в результате анодного пассивирования сплав приобретает повышенную устойчивость, то измеряемый потенциал (определяемый точкой *N*) будет значительно положительнее потенциала сплава, не имеющего добавочных эффективных катодов (точка *M*). Степень катодного контроля при этом значительно уменьшается и преобладающим может стать анодный контроль, как это и изображено на рис. 9.

Для экспериментальной проверки возможности повышения коррозионной устойчивости сплава путем введения катодных структурных состав-

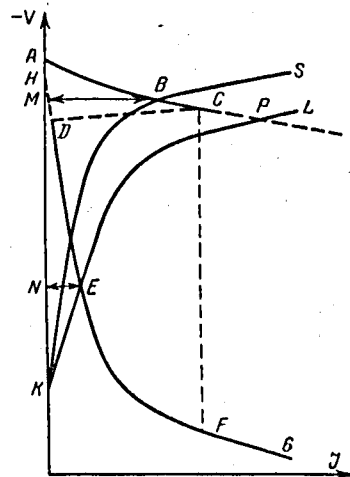


Рис. 9. Диаграмма коррозии для пояснения возможности облегчения пассивирования при катодном легировании сплава

* При экспериментальном получении анодной поляризационной кривой с высокоомным миллиамперметром её ход может видоизменяться до кривой *ABCFG*.

ляющих, нами, совместно с Черновой, был исследован³⁰ наиболее распространенный и доступный металлический сплав, повышенная коррозионная устойчивость которого целиком определяется его пассивностью, аустенитная хромоникелевая сталь, содержащая ~18% Cr, 9% Ni, имеющая по ГОСТ марку 1X18H9.

На основе стали 1X18H9, имеющей обычный состав, стандартный для этой марки стали, были выплавлены четыре новых экспериментальных сорта стали со специальными добавками катодной составляющей. Выплавленные четыре экспериментальные плавки стали, которые помимо обычных для этой стали компонентов, содержали: сталь № 1 — 0,1% Pt; сталь № 2 — 0,1% Pd; сталь № 3 — 0,93% Pd; сталь № 4 — 1,24% Cu.

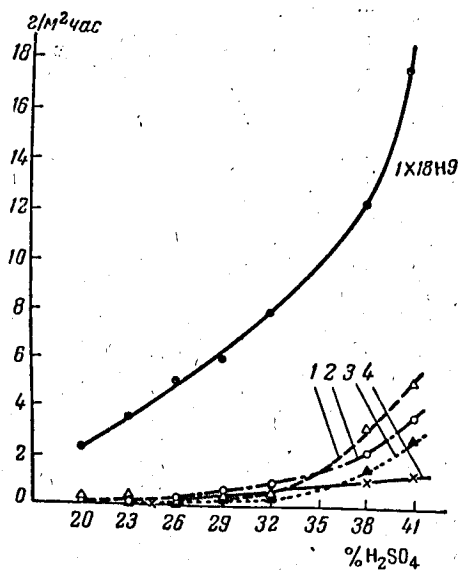


Рис. 10

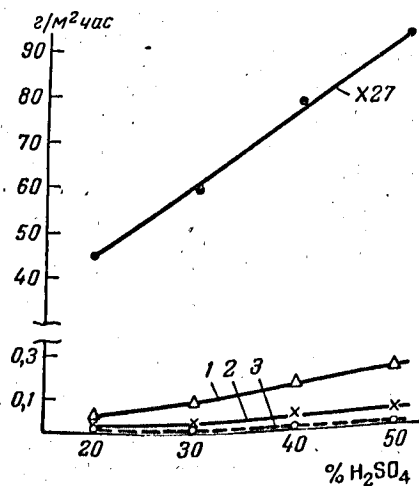


Рис. 11

Рис. 10. Скорость коррозии хромоникелевых перекисающих сталей (1X18H9), легированных катодными присадками (Pt, Pd, Cu) в зависимости от концентрации H_2SO_4 . Длительность испытания — 360 час.; температура 20°; 1 — 0,1% Pd; 2 — 1,2% Cu; 3 — 0,1% Pt; 4 — 0,9% Pd

Рис. 11. Скорость коррозии хромистых сталей типа X27, легированных катодными присадками (Pt и Pd), в зависимости от концентрации H_2SO_4 . Длительность испытания — 100 час.; температура 20°; 1 — 0,5% Pd; 2 — 1,0% Pd; 3 — 0,5% Pt

Исследование перекисающих сталей, легированных катодными присадками, показало их значительно более легкую пассивируемость.

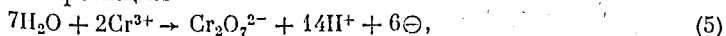
На рис. 10 приведены результаты сравнительных коррозионных испытаний обычной и катодно-легированных перекисающих сталей в растворах H_2SO_4 различной концентрации. Оказалось, что все стали, легированные катодными присадками, и особенно стали, легированные присадками таких катодно-эффективных металлов, как Pt и Pd, обладают значительно повышенной коррозионной устойчивостью в серной кислоте по сравнению со сталями, специально не легированными.

Наряду с введением катодных структурных составляющих в сплав желательно увеличивать и собственную пассивируемость анодного фона. Чистое железо также будет более легко пассивироваться при введении катодных структурных составляющих, но склонность чистого железа к пассивированию недостаточно высока, и положительный эффект от такого катодного легирования будет наблюдаться в сильно окислительных средах (в растворах HNO_3 достаточных концентраций, в нейтральных растворах,

не содержащих Cr^{3+} при энергичном подводе кислорода). Для хромоникелевых сталей, содержащих в твердом растворе $\sim 18\%$ Cr, этот процесс пассивирования, как показано, идет гораздо легче и наступает при катодном легировании платиной уже в 30%-ном растворе H_2SO_4 . Можно полагать, что дальнейшее увеличение содержания хрома в твердом растворе еще больше будет облегчать процесс пассивирования за счет введения катодных структурных составляющих. Опыты со сталью X27, содержащей $\sim 27\%$ Cr и не содержащей никеля, вполне подтверждают это. На рис. 11 видно, что у стали X27 при ее добавочном катодном легировании платиной (0,5%) или палладием (0,5 или 1,0%) расширяется область устойчивости пассивного состояния и, следовательно, растет и область коррозионной устойчивости к растворам по сравнению со сталью 1X18H9T.

Однако увеличение коррозионной устойчивости нержавеющей сталей путем смещения их потенциала в положительную сторону имеет свой предел. Изучение поведения нержавеющей сталей, а также железа, проведенное в последнее время Акимовым, Куртеновым, Батраковым^{26, 31, 32}, а также данные некоторых зарубежных работ³³, показывают, что коррозионная устойчивость этих материалов в очень сильно окислительных средах, например в смесях азотной кислоты с бихроматом калия, становится заметно меньше, несмотря на одновременное смещение потенциала к более положительным значениям. Механизм этого явления, получившего в коррозионной литературе термин «перепассивации» или «транспассивности», до последнего времени не был объяснен.

Только в последних работах удалось дать обоснованное, подтвержденное специальными экспериментами объяснение явлению транспассивности^{34, 35}. Оказывается, у некоторых металлов и, что важно в данном случае, у хрома при достаточном смещении потенциала в анодную сторону может протекать анодный процесс образования высоковалентных растворимых окисных соединений анодного металла. У хрома таким процессом является анодная реакция



приводящая к образованию растворимых окислов шестивалентного хрома в виде анионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Этот процесс идет вполне гладко, без заметного перенапряжения при потенциале $+1,36$ В. При достижении хромом этого потенциала, безразлично вследствие ли анодной поляризации или повышения окислительного потенциала среды, будет протекать анодный процесс растворения хрома с образованием ионов $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Анодный процесс выделения O_2 при этом потенциале еще не происходит вследствие значительного перенапряжения кислорода на аноде. Так как коррозионная устойчивость нержавеющей сталей определяется фазовой или адсорбционной пленкой на основе окислов хрома, переход ее в растворимый окисел шестивалентного хрома будет приводить к непрерывному растворению хрома в виде $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и, следовательно, к потере коррозионной устойчивости стали, несмотря на очень положительное значение потенциала.

Из предложенного механизма транспассивности вытекает, что анодная поляризация (или дополнительное катодное легирование) не будет уменьшать скорости растворения стали в транспассивном состоянии. Наоборот, катодная поляризация, или добавление восстановителей к раствору, т. е. уменьшение тем или иным путем окислительно-восстановительного потенциала среды, может переводить сталь из транспассивного состояния в пассивное и, следовательно, будет увеличивать ее коррозионную устойчивость.

ПУТИ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ УСТОЙЧИВОСТИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Исходя из механизма электрохимических процессов коррозии, можно наметить следующие основные пути повышения коррозионной устойчивости металлических сплавов (см. также табл. 2):

ТАБЛИЦА 2

Возможные способы повышения коррозионной устойчивости металлических сплавов

Общие направления	Конкретные пути	Частные примеры
I. Создание сплавов с более совершенным экранирующим слоем продуктов коррозии	1. Введение компонентов, способствующих образованию более плотной защитной пленки на поверхности сплава	а) Легирование меди алюминием б) Легирование меди цинком в) Легирование нержавеющих сталей молибденом с целью повышения устойчивости к растворам, содержащим ионы Cl^- г) Легирование низколегированных конструкционных сталей медью
II. Уменьшение катодной активности сплавов	2. Уменьшение площади микрокатодов 3. Увеличение перенапряжения катодного процесса (обычно перенапряжение водорода)	а) Увеличение устойчивости цинка, алюминия, магния и железа и некоторых других металлов с повышением чистоты при их растворении в HCl и H_2SO_4 (для магния также при растворении в NaCl) б) Перевод катодных включений в растворимое состояние, например при закалке дуралюмина или углеродистых сталей
III. Уменьшение анодной активности сплавов	4. Уменьшение площади анодной фазы 5. Введение компонентов, повышающих термодинамическую устойчивость анодной фазы 6. Введение компонентов, повышающих пассивируемость анодной фазы 7. Введение активных катодов (в условиях возможного пассивирования)	а) Амальгамирование технического цинка б) Легирование загрязненного цинка кадмием в) Легирование технического магния марганцем или цинком г) Легирование стали мышьяком или сурьмой с целью повышения устойчивости в кислотах а) Создание сплавов, преимущественно титана-магния, у которых упрочняющая составляющая анодна, а основной фон катоден б) Повышение чистоты границ сплава (закалка, понижение количества примесей) в) Устранение растягивающих внешних или внутренних напряжений в сплаве, как постоянных, так и переменных (борьба с коррозионным растрескиванием и коррозионной усталостью латуни, высокопрочных сталей и сплавов на основе магния и алюминия) а) Легирование меди золотом б) Легирование никели медью в) Легирование стали (в частности, хромистой) никелем а) Легирование железа хромом или кремнием б) Легирование никели или его сплавов хромом в) Добавка компонентов, препятствующих удалению хрома из твердого раствора (например, Ti , Nb , Tb в нержавеющих сталях) а) Добавочное легирование нержавеющих хромистых и хромоникелевых сталей небольшими добавками Pt , Pd , Ag или Cu б) Введение меди в низколегированную сталь (при атмосферной коррозии)

1. Создание сплавов, образующих более совершенный защитный (экранирующий) слой продуктов коррозии на своей поверхности.
2. Возможное уменьшение катодной активности сплава.
3. Возможное уменьшение анодной активности сплава.

Эти три возможных направления создания металлических сплавов повышенной коррозионной устойчивости соответствуют следующим основным контролирующим факторам коррозии: первый — омическому и диффузионному, второй и третий, соответственно, — катодному и анодному торможению процесса коррозии.

Создание путем надлежащего легирования сплавов, образующих более совершенные экранирующие слои продуктов коррозии, имеет сравнительно ограниченные возможности для повышения устойчивости против электрохимической коррозии. Причина этого, повидимому, заключается в том, что продукты коррозии не могут дать достаточно полного экранирования при электрохимической коррозии, частичное же экранирование вследствие того, что омическое торможение обычно не является основным контролирующим фактором, будет оказываться недостаточно эффективным. Можно ожидать заметно большей защиты от уплотнения защитных пленок и продуктов коррозии при протекании процесса в атмосферных условиях. В качестве конкретного примера можно указать на повышение коррозионной устойчивости меди при ее легировании цинком или алюминием, т. е. на повышенную коррозионную устойчивость латуни и алюминиевых бронз по сравнению с чистой медью. Повышенная устойчивость медистых сталей по сравнению с обычными конструкционными сталями должна в значительной мере объясняться также уплотнением продуктов коррозии, хотя в этом случае помимо этого фактора, как это будет указано ниже, основную роль играет уже анодное торможение. Однако для повышения устойчивости сплава по отношению к газовой высокотемпературной коррозии этот путь будет являться основным.

Снижение катодной активности сплава — представляет уже гораздо большие возможности для улучшения коррозионных свойств металлической системы. Здесь в первую очередь надо указать на давно пропагандируемый коррозионистами путь возможного уменьшения площади катодной фазы в структуре корродирующего сплава. В качестве примера можно указать на уже упоминавшееся (см. рис. 4, 6 и 7) сильное уменьшение скорости коррозии цинка, алюминия, магния, а также железа в разбавленных кислотах при уменьшении катодно-активных включений в этих металлах или сплавах на их основе. Иногда простая термическая обработка, переводящая катодные включения в твердый раствор, оказывается с коррозионной точки зрения весьма полезной. Известно, что закалка дуралюмина, приводящая к переходу катодных включений CuAl_2 в твердый раствор, сильно повышает коррозионную устойчивость этого сплава в растворах хлоридов. Аналогичное действие в коррозионном отношении отмечено при закалке углеродистых сталей, когда после перевода катодных включений карбидов железа в твердый раствор уменьшается скорость растворения стали в неокисляющих кислотах.

Помимо уменьшения площади катодных включений, уменьшения общей катодной активности сплава можно достичь увеличением перенапряжения катодного процесса.

В качестве иллюстрации здесь надо указать на уменьшение скорости растворения цинка, загрязненного катодными включениями (Fe, Cu, Au и др.), путем его легирования кадмием³⁶ или путем амальгамирования его поверхности. По данным Кренинга³⁷, а также по данным более поздних публикаций³⁸ видно, что дополнительное легирование марганцем (0,5—1%) технического магния и некоторых гомогенных магниевых сплавов на основе технического магния, содержащих заметные при-

меси Fe, значительно снижает скорость их коррозии в растворах хлористого натрия (см., например, рис. 7). Это, несомненно, определяется увеличением катодного перенапряжения водорода на железной микроструктурной составляющей при введении в сплав марганца. Можно также предположить, что небольшое легирование низкоуглеродистых сталей мышьяком или сурьмой (порядка 0,01—0,1%) будет вызывать уменьшение скорости их растворения в неокисляющих кислотах, так как мышьяк обладает способностью, попадая на катодную поверхность, сильно повышать перенапряжение водорода.

Уменьшение анодной активности сплава дает наиболее широкие возможности создания электрохимически коррозионно-устойчивых сплавов.

С коррозионной точки зрения весьма желательно чтобы в конструктивных металлических сплавах упрочняющая составляющая была анодной по отношению к основному фону. В большинстве случаев, как, например, в углеродистых сталях и особенно в высокопрочных сплавах алюминия типа дуралюмина, это не выполняется. Исключением является высокопрочный сплав на основе алюминия, легированного магнием (магналий), где упрочняющая составляющая Al_2Mg_3 является анодной по отношению к основному фону. По этой причине последний сплав обладает, как известно, по сравнению с дуралюмином, повышенной коррозионной устойчивостью, так как отдельные включения анодной составляющей Al_2Mg_3 в его структуре быстро растворяются и поверхность приходит к состоянию электрохимической гомогенности, как это изображено на рис. 3, II.

Важным способом борьбы с коррозией путем уменьшения площади анодной фазы надо считать также снятие растягивающих механических напряжений с поверхности сплава, поскольку в настоящее время, в значительной мере благодаря работам Рябенкова³⁹, доказано, что коррозионное растрескивание и коррозионная усталость определяются возникновением активных анодных участков на дне возникающей коррозионной трещины.

В некоторых случаях уменьшение межкристаллитной коррозии сплавов достигается уменьшением площади анодов при получении структуры сплава с более чистыми тонкими границами, вследствие повышения чистоты сплава или подходящей термообработки, как это осуществляется в отношении нержавеющей сталей или как это показано С. Е. Павловым в отношении высокопрочных сплавов алюминия с 5—9% Mg⁴⁰.

Помимо сокращения площади анодов уменьшение анодной активности сплава может быть достигнуто понижением эффективности* самого анодного процесса. Уменьшение эффективности анодного процесса в первую очередь может достигаться методом повышения термодинамической устойчивости сплава путем введения в сплав (в твердый раствор) большого количества более благородного компонента. Обычно подобное повышение коррозионной устойчивости устанавливается скачкообразно, когда содержание атомов благородного компонента в сплаве достигает $1/8$, $2/8$, $4/8$ доли от общего содержания (известное правило $n/8$, предложенное Тамманом)^{16, 41}. В качестве примера можно указать на легирование меди золотом, легирование стали никелем; последнее, например, осуществляется при переходе от чисто хромистых сталей к хромоникелевым.

Вместо повышения термодинамической устойчивости анодной фазы можно в ряде случаев достичь положительного эффекта от легирования элементами, повышающими склонность анодной фазы к пассивированию. Достаточно здесь указать на легирование железа хромом (т. е. получение хромистых сталей), легирование железа кремнием (т. е. получение высококремнистых чугунов), легирование никели или его сплавов хромом.

* Под «эффективностью» подразумевается легкость протекания анодного процесса.

Характерно, что во всех этих случаях резкое повышение склонности к пассивированию, как правило, также наблюдается, когда количество атомов хрома в сплаве достигает доли, кратной $1/8$; например, для хромистых сталей это достигается при содержании хрома в сплаве $\sim 12,5$; 25 и 37,5 ат. %, т. е. при 11,8; 23,7 и 35,8 вес. % Cr. Таким образом, в этом, так же как и в предыдущем случае положительный эффект легирования достигается только при значительном количестве благородного или пассивирующего компонента.

Добавка (в количестве 0,5—1,0%) титана и индия к пержавеющим сталям, препятствующая углероду стали выводить хром из твердого раствора и устраняющая тем самым обеднение хромом границ зерен и возникновение межкристаллитной коррозии, с полным основанием должна быть также отнесена к легирующим добавкам, повышающим пассивируемость анодной фазы.

В заключение надо остановиться еще на одной возможности уменьшения скорости протекания коррозии путем снижения анодной эффективности — это введение в сплав активных катодов. В условиях, когда возможно установление пассивного состояния (отсутствие ионов Cl^- в коррозионной среде, наличие склонности к пассивированию у анодной фазы), добавочное введение в сплав эффективных катодов даже в очень небольшом количестве (порядка 0,1—0,5%) может вследствие увеличения анодной поляризации основного анодного фона в структуре сплава привести к пассивированию сплава.

Какой метод повышения коррозионной устойчивости сплавов из разобранных здесь лучше, нельзя указать однозначно, без учета конкретных обстоятельств. В зависимости от условий эксплуатации конструкционного металлического сплава иногда более целесообразным, а иногда и единственно возможным, является один способ, при других обстоятельствах — другой.

Повышение термодинамической устойчивости анодной фазы не всегда возможно, так как оно достигается легированием более благородными компонентами, что нерентабельно и не всегда достижимо. Действительно, образование сплава типа твердого раствора (что безусловно необходимо для получения коррозионноустойчивого сплава по этому принципу) не всегда возможно вследствие ограниченной взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии в ряде металлических систем.

При кислотной коррозии в восстановительных условиях с выделением водорода нерационально пытаться использовать методы увеличения устойчивости сплава повышением склонности к пассивированию, но весьма полезными могут оказаться методы уменьшения катодной эффективности сплава или повышение термодинамической устойчивости анодной фазы. В условиях возможности пассивирования, наоборот, нереальными делаются методы снижения катодной эффективности, а наоборот, полезными окажутся все методы уменьшения анодной активности сплава и, в частности, дополнительное катодное легирование сплава.

Последняя возможность, ранее не учитывавшаяся, была с теоретической и экспериментальной сторон обоснована нами в настоящей статье.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Ломоносов, Собрание сочинений, т. I, Изд. АН СССР, 1950.
2. В. А. Кистяковский, Коррозия металлов, ОНТИ, 1931.
3. В. А. Кистяковский, Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов, Изв. СПб политех. ин-та, 1910.
4. Н. А. Изгарышев, Болезни металлов и средства их сохранения, ГИЗ, 1922.
5. Н. А. Изгарышев, Агрессивные среды и коррозии металлов химической аппаратуры, М., 1939.
6. Н. А. Изгарышев, Электрохимическая теория разрушения металлов, М., 1946.

7. Н. А. Изгарышев, С. В. Горбачев, Курс теоретической электрохимии, Госхимиздат, 1951.
8. А. Н. Фрумкин, Труды 2-й конференции по коррозии металлов при АН СССР, т. 1, 1940.
9. А. Н. Фрумкин, В. С. Богоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952.
10. Г. В. Акимов, Металлы и сплавы в химическом аппаратостроении, ГПТИ, 1931.
11. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования коррозии металлов, М., Изд. АН СССР, М., 1945.
12. Г. В. Акимов, Основы учения о коррозии и защите металлов, Металлургиздат, 1946.
13. Г. В. Акимов и др., Исследование в области электрохимического и коррозионного поведения металлов и сплавов, Оборониз, 1950.
14. Н. Д. Томашов, Теория коррозии металлов, Металлургиздат 1952.
15. Н. Д. Томашов, Коррозия металлов с кислородной деполяризацией, Изд. АН СССР, 1947.
16. В. В. Скорчелетти и А. И. Шульгин, Химическое разрушение металлов, ОНТИ, 1935.
17. Я. В. Дурдин, Ученые записки ЛГУ, 1939, 49, 3; ЖОХ, 1951, 21, 801.
18. А. И. Шульгин, ЖФХ, 1941, 15, 370, 399; 1944, 18, 61, 69.
19. Я. М. Колотыркин и А. Н. Фрумкин, ЖХФ, 1941, 15, 346.
20. Я. М. Колотыркин, ЖФХ, 1951, 25, 1248.
21. В. В. Скорчелетти, Коррозия металлов (приложение к книге Г. А. Канценко, Основы металловедения, Металлургиздат, 1950).
22. Н. Д. Томашов, Теория атмосферной коррозии металлов, Усп. хим., 1950, 19, № 6, 716.
23. Н. Д. Томашов, Контролирующие факторы коррозионного процесса, ДАН, 1946, 52, № 9, 791.
24. В. Г. Левич, А. Н. Фрумкин, ЖФХ, 1941, 15, 748.
25. Н. Д. Томашов, М. А. Тимонова, ЖФХ, 1948, 22, № 2, 221.
26. В. П. Батраков, Г. В. Акимов, ДАН, 1953, 89, 321.
27. Н. Д. Томашов, ДАН, 1953, 88, № 4, 705 и № 6, 1023.
28. Д. О. Славин, Е. Б. Штейман, Металлы и сплавы в химическом машиностроении, Мангиз, 1951, стр. 217.
29. Н. Д. Томашов и В. Н. Модестова, Труды ИФХ АН СССР, т. 1, 1951, № 2, 42.
30. Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, ДАН, 1953, 89, 121.
31. М. М. Куртепов, Г. В. Акимов, ДАН, 1952, 87, 93; 1953, № 6, 1005.
32. М. М. Куртепов, Г. В. Акимов, Н. Н. Бардин, ДАН, 1952, 87, 625.
33. J. M. DeGanoix, Rev. Metall., 1952, 49, 664.
34. Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова, ДАН, 1954, 98, 435.
35. В. П. Батраков, ДАН, 1954, 99, 97.
36. Г. В. Акимов, Электрохимическая теория коррозии, сб., ГОНТИ, 1938, стр. 133.
37. В. О. Крениг, С. Е. Павлов, Труды ВИАМ, 1935, № 30.
38. Г. Улиг, Коррозия металлов, сб., русский перев. под ред. В. В. Скорчелетти, кн. 1, ГХИ, 1952, стр. 135.
39. А. В. Рябчиков, Коррозионная усталость металлов, Мангиз, 1953.
40. С. Е. Павлов, Проблемы морской коррозии (Сб. под ред. Г. В. Акимова), Изд. АН СССР, 1951, стр. 58.
41. Г. Тамман, Металловедение, ОНТИ, 1935, стр. 372.