

УДК 620.193.07

## ГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ТЕОРИИ ТЕРМОГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

© 2001 г. С.А. Калужина

*Воронежский государственный университет*

Описан метод графического анализа и его место в теории термогальванической (ТГ) коррозии. Использование данного метода при моделировании процессов в неизотермических системах позволяет: а) оценить все количественные показатели ТГ элементов (кроме ТГ тока) и их зависимость от градиента температуры и плотности тока; б) установить критические условия работы ТГ элементов, когда эффект действия термоэлектрического контакта в распределении массопотерь доминирует над их термическими изменениями.

Приведена база данных, полученных в различных неизотермических коррозионных системах, согласно которым эффективные ТГ элементы чаще всего действуют лишь при существенном различии в размерах анодных и катодных зон. Такая ситуация обычно имеет место при локальном нагреве отдельных участков корродирующей поверхности (системы с горячим анодом), либо при их локальном охлаждении (системы с холодным анодом).

Проблема разработки рациональных методов защиты теплообменного оборудования является одной из актуальных проблем современной теории коррозии и экологического материаловедения. Это определяется как широким распространением теплообменников в различных отраслях промышленности, так и многообразием видов разрушения, которым они подвергаются. Среди последних значимое место занимает термогальваническая (ТГ) коррозия, развивающаяся на поверхности металла или сплава в условиях тангенциального градиента температуры и совмещающая эффекты, вызванные действием термогальванических (ТГ) элементов [1-6], и процессами саморастворения участков с различными температурами [6-10]. ТГ коррозия относится к опасным локальным видам разрушения металлов и сплавов и, как правило, сопровождается перераспределением массопотерь между областями неизотермической поверхности с сосредоточением их в анодных зонах [10-16].

С учетом сложности явления ТГ коррозии для его изучения используются различные способы экспериментального и теоретического моделирования. При этом опытное моделирование для получения всесторонней информации об интенсивности ТГ коррозии требует проведение длительного и трудоемкого эксперимента в специально сконструированных двух- или многоэлектродных системах, в которых отсутствует тепловое равновесие между отдельными участками [10-16]. В связи с этим особое значение приобретают

методы теоретического моделирования, среди которых выделяют электрохимические и графические.

Электрохимическое моделирование основано на общих положениях электрохимической кинетики и аналогии в поведении сложного электрода и ТГ элемента [10,14,17-20]. В рамках данного метода, базирующегося на знании механизма парциальных электрохимических процессов, протекающих на электродах ТГ элемента, возможно теоретическое прогнозирование склонности металлов и сплавов к ТГ коррозии с использованием простых компьютерных расчетов. Однако этот метод имеет определенные ограничения. Так, возникновение термодиффузионных потенциалов на границе растворов с различной температурой [21-23] не позволяет точно сравнивать значения потенциалов горячего и холодного электродов, а возможность одновременного протекания коррозионного процесса по электрохимическому и химическому пути требует знания истинной скорости свободной коррозии, получаемой лишь в условиях прямого коррозионного эксперимента. Правда, следует отметить, что погрешности, вызванные наличием первого эффекта, обычно не выходят за пределы точности измерения потенциалов [24] и, таким образом, с ними можно не считаться. Однако широко распространенные в настоящее время представления об аномальном растворении металлов, имеющем различную природу, в том числе и химическую [25-42], приводят к необходимости проведения для полной количе-

ственной оценки ТГ коррозии, наряду с электрохимическими, и коррозионных испытаний.

Такой подход реализуется в графическом методе, в котором поведение неизотермической системы анализируется посредством рассмотрения функциональной зависимости скоростей растворения электродов ТГ элемента от температуры и тока. При этом появляется возможность не только рассчитать основные количественные показатели ТГ коррозии и установить их связь с внутренними и внешними факторами, но и определить критические условия, характеризующие границы действия эффективных ТГ элементов [10, 43-46].

В рамках описанного подхода полная скорость растворения горячего участка определится выражением:  $V_{T_2} = V_{T_0} + \Delta V_T \pm \Delta V_i$ , (1) где  $V_{T_0}$  – скорость свободной коррозии холодного электрода,  $\Delta V_T$  – эффект влияния температуры,  $\Delta V_i$  – изменение скорости растворения нагретой зоны под током ТГ элемента. Знаки (+) и (–) используются соответственно для нормальных (с горячим анодом) и обращенных (с горячим катодом) ТГ элементов [5, 6].

Выражение для скорости растворения холодного участка учитывает лишь эффект воздействия на коррозионный процесс тока ТГ элемента:

$$V_{T_1} = V_{T_0} \pm \Delta V_i \quad (2)$$

Знаки (–) и (+) в (2) относятся к нормальным и обращенным ТГ элементам.

С учетом изложенного можно следующим образом представить схематическую диаграмму, отражающую влияние температуры и тока в явлении ТГ коррозии при действии в неизотермической системе ТГ элементов с горячим и холодным анодом (рис. 1). Пусть  $V_a^0$  и  $V_k^0$  – соответственно скорости свободной коррозии анода и катода ТГ элемента. Полную скорость растворения анода (в электрических единицах) определяют сила внешнего анодного тока и скорость свободной коррозии при соответствующей температуре. Скорость последнего процесса, смотря по тому, каким является разностный эффект [47], может оставаться без изменения, убывать или возрастать, поэтому из точки  $V_a^0$  берут начало три кривые. Среднее положение занимает кривая, отвечающая отсутствию разностного эффекта ( $V_a^0 V_a^I$ ). Выше и ниже проходят кривые, относящиеся к работе анода в условиях отрицательного и положительного разностного эффектов соответственно.

Скорость свободной коррозии катодного участка ТГ элемента может уменьшаться (положительный защитный эффект) ( $V_k^0 V_k^I$ ), либо увеличиваться (отрицательный защитный эффект) ( $V_k^0 V_k^{II}$ ) [47] в условиях поляризации внешним током катодного направ-

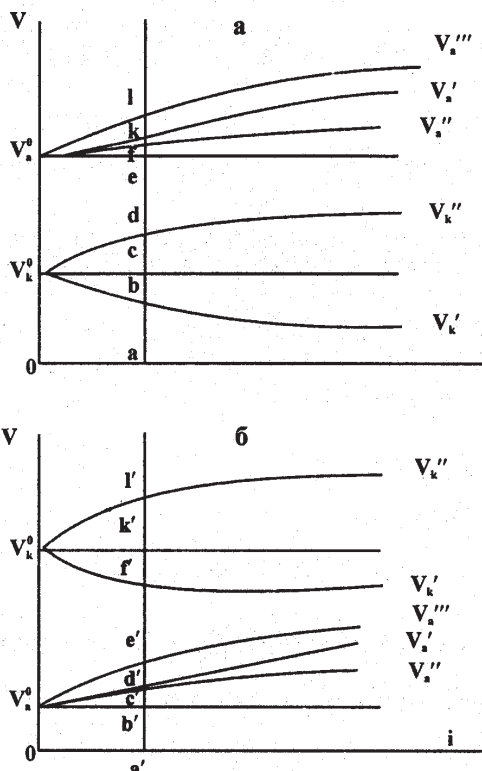


Рис. 1. Графический анализ ТГ элементов:  $V_a^0$  и  $V_k^0$  – скорости саморастворения анода и катода ТГ элемента в отсутствие тока;  $V_k^I$  и  $V_k^{II}$  – скорости саморастворения катода под внешним током при положительном и отрицательном защитном эффекте;  $V_a^I, V_a^{II}, V_a^{III}$  – полная скорость растворения анода ТГ элемента в отсутствие разностного эффекта, при положительном и отрицательном разностном эффекте соответственно

ления. При этом в ТГ элементах с горячим катодом (обращенных) в зависимости от степени интенсивности катодной защиты скорость свободной коррозии более нагретого участка может оказаться выше, соизмеримой или меньшей полной скорости растворения холодного анода.

На основе приведенных диаграмм легко определить такие ТГ показатели, как относительная эффективность ТГ элемента  $R$  (учитывающая долю участия ТГ элемента в общей коррозии анодного участка) и коэффициент  $\rho$  (характеризующий распределение массопотерь в неизотермической системе) [6] при любой заданной плотности тока. Например, проведя на рис. 1 сечения  $abcdefkl$  и  $a'b'c'd'e'f'k'l'$ , будем иметь.

Для нормального ТГ элемента (рис. 1.а), в условиях отсутствия разностного эффекта на горячем аноде (кривая  $V_a^0 V_a^I$ ) и наличия положительного защитного эффекта на холодном катоде (кривая  $V_k^0 V_k^I$ ) ве-

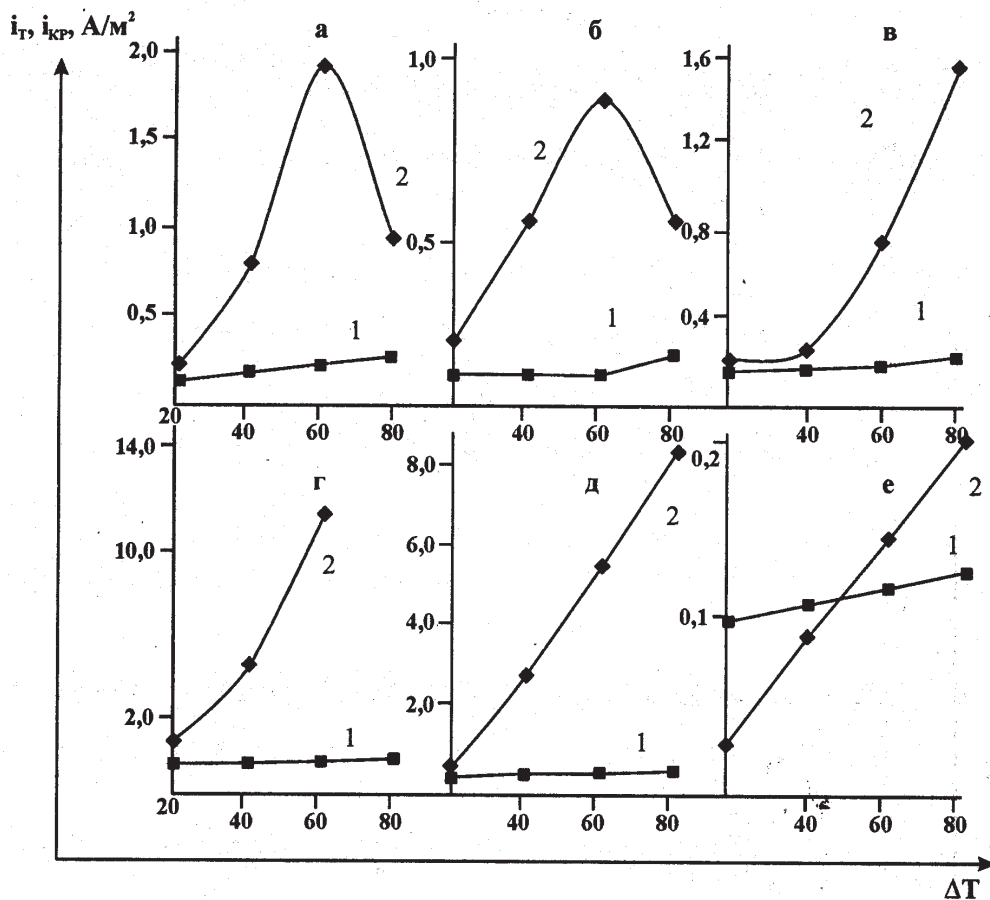


Рис. 2. Влияние разности температуры на ТГ токи (1) и критические токи (2) при ТГ коррозии Al (а, б, в) и дуралюминия (г, д, е) в растворах с различным рН : а, г – рН = 1; б, д – рН = 7; в, е – рН = 11

личины  $R$  и  $\rho$  определяются соотношениями:  
 $R = i / V_a = Oa / ak$ ;  $\rho = V_a / V_k = ak / ab$ , (3)  
 из которых нетрудно видеть, что обе данные характеристики растут по мере увеличения тока, при этом  $R \rightarrow 1$ . Вместе с тем существуют и различия в возрастании величин  $R$  и  $\rho$ , обусловленные неодинаковым характером изменения скорости свободной коррозии при различном знаке разностного эффекта. Процент электрохимически растворенного металла возрастает быстрее, когда разностный эффект положителен. Напротив, быстрому увеличению  $\rho$  благоприятствуют отрицательный разностный и положительный защитный эффекты. Противоположное влияние на коэффициент  $\rho$  оказывает отрицательный защитный эффект. В то же время из экспериментальных данных известно [6, 46] (и это легко иллюстрируется приведенной на рис. 1 схемой), что при заданной плотности тока и температуре холодного катода величины  $R$  и  $\rho$  ведут себя по разному в зависимости от градиента темпера-

тур в системе. Относительная эффективность ТГ элемента уменьшается с ростом температуры горячего анода и особенно резко при наличии на нем отрицательного разностного эффекта [6, 7, 46]. Степень сосредоточения массопотерь в горячей зоне, напротив, возрастает вместе с её температурой, причем наиболее существенно в условиях отрицательного разностного эффекта на горячем аноде и положительного защитного эффекта на холодном катоде.

Несколько иначе ведут себя эти показатели в обращенных ТГ элементах (рис. 1.б), в которых они определяются следующими соотношениями:

$$R = i / V_a = Oa' / a'd'; \quad \rho = V_a / V_k = a'd' / a'f' \quad (4)$$

Из (4) следует, что, как и в нормальных ТГ элементах, в рассматриваемом случае показатели  $R$  и  $\rho$  ведут себя аналогично, возрастая по мере увеличения тока. При этом разрушение все более равномерно распределяется по неизотермической поверхности – коэффициент  $\rho \rightarrow 1$  при параллельном увеличе-

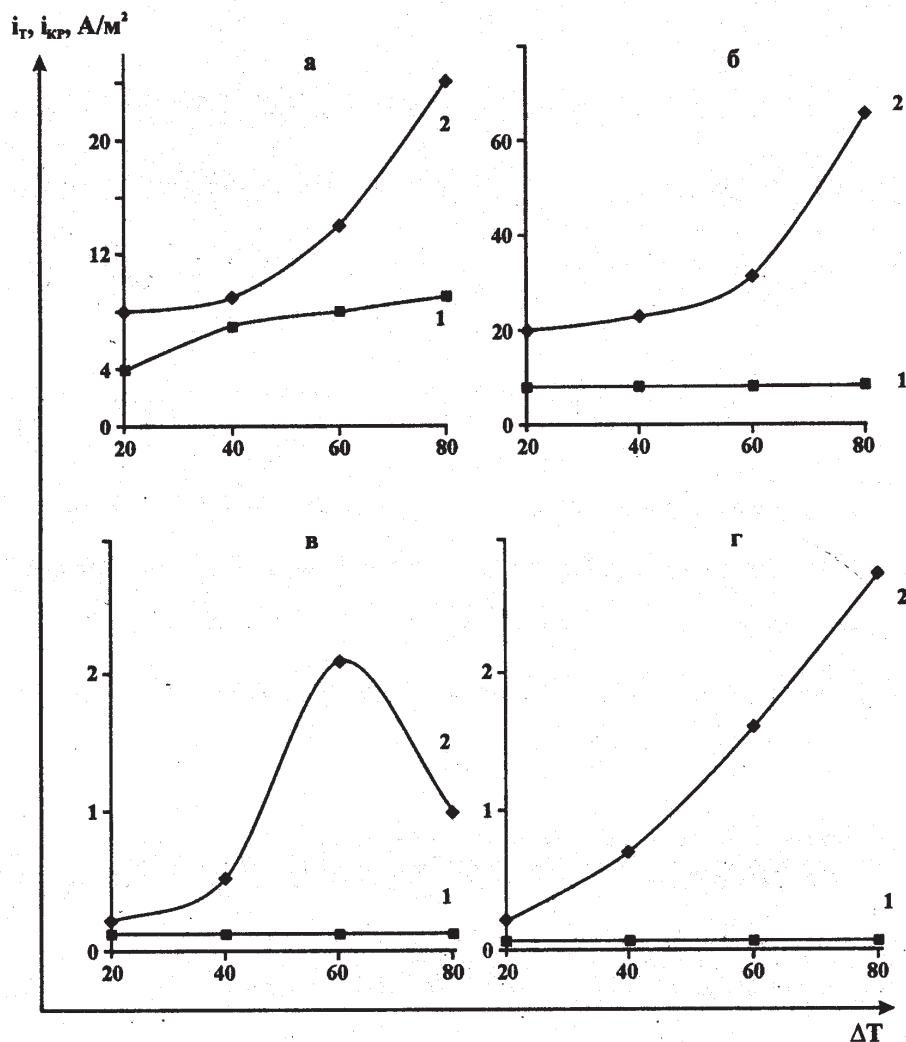


Рис. 3. Влияние разности температуры на ТГ токи (1) и критические токи (2) при ТГ коррозии хромистых сталей в растворе  $0,1M HNO_3 + 0,9M NaNO_3$ : а - X3; б - 2X13; в - X18; г - X30

нии коэффициента  $R$ , также стремящегося к 1. Интенсивность воздействия внешнего тока на относительную ТГ эффективность особенно высока в системах с положительным разностным эффектом на холодном аноде (что встречается достаточно часто [6,46,47]). Что касается коэффициента  $\rho$ , то скорость его приближения к 1 возрастает в системах с отрицательным разностным эффектом на холодном аноде и положительным защитным эффектом на горячем катоде. Вместе с тем наличие отрицательного защитного эффекта на наиболее нагретых участках поверхности может привести к снижению коэффициента  $\rho$ , который оказывается меньшим 1, что свидетельствует о локализации разрушения на нагретом катоде.

Таким образом, при помощи описанной диаграммы можно: 1) установить влияние плотности тока на коэффициенты  $R$  и  $\rho$  при постоянной  $\Delta T$ , выявив тем самым условия, при которых ТГ элемент становится наиболее эффективным и несет основную ответственность за разрушение неизотермической поверхности; 2) найти зависимости от  $\Delta T$  обоих указанных коэффициентов при фиксированной плотности тока.

Согласно многочисленным опытным данным [6-16,46] в большинстве случаев при коррозии электрохимически активных металлов в агрессивных средах в уравнении (1)  $\Delta V_T > \Delta V_p$ , что предопределяет решающую роль температуры в распределении весовых потерь между различно нагретыми участками

ГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ТЕОРИИ ТЕРМОГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

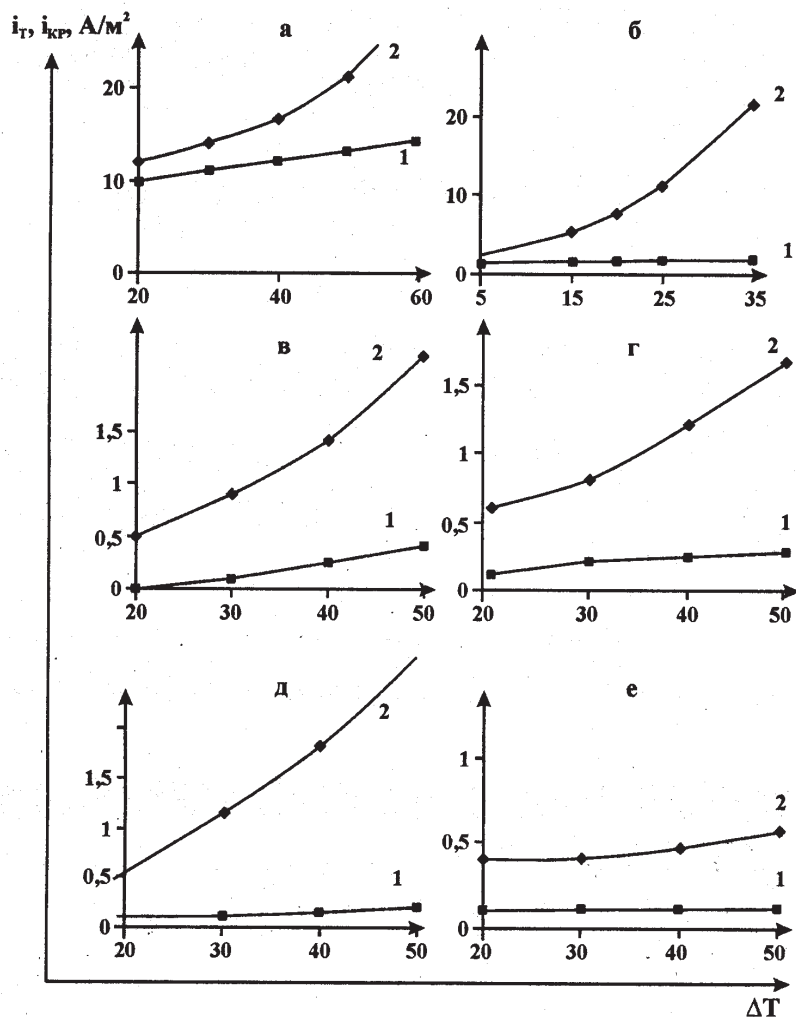


Рис. 4. Влияние разности температуры на ТГ токи (1) и критические токи (2) при ТГ коррозии Zn (а), Cd (б) и Fe (в) в растворе 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,45M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Fe (г, д, е) в том же растворе с добавками: 0,1 г/л (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CS (г); 1,0 г/л KBr (д); 2,5 г/л Na<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> (е)

ТГ элемента, вне зависимости от полярности последнего. С практической точки зрения наиболее интересен случай, когда  $\Delta V_T < \Delta V_p$ , т.е. основную ответственность за распределение коррозионного разрушения в неизотермической системе несет сам ТГ элемент. Вполне очевидно, что при прочих равных условиях данное положение может быть реализовано, если резко возрастёт плотность тока на горячем участке за счёт сокращения его размеров.

Будем называть критическим током ( $i_{кр}$ ) [6, 43-46] такую плотность тока на горячем аноде (речь здесь и далее пойдет о нормальном ТГ элементе), при котором  $\Delta V_T = \Delta V_p$ . Величину критического тока можно определить графически, используя коррозионные

диаграммы, построенные в координатах  $V=f(T, i)$  (типа представленных на рис. 1), или рассчитать теоретически на основе коррозионных данных в соответствующих термических условиях [6, 43-46].

Остановимся на рассмотрении первого метода, который является чисто эмпирическим и свободен от каких-либо ограничений. Данные графического анализа, проведенного в интервале температуры 0–80°C на Fe, Zn и Cd в 0,05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,45M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и на Fe в том же растворе с добавками ингибиторов, Al и дуралюминии в сульфатных растворах с pH=1; 7 и 11 и хромистых сталях (X3, 2X13, X18 и X30) в 0,1M HNO<sub>3</sub> + 0,9M NaNO<sub>3</sub> (рис. 2-4) показали, что вне зависимости от полярности ТГ элемента, локализация разру-

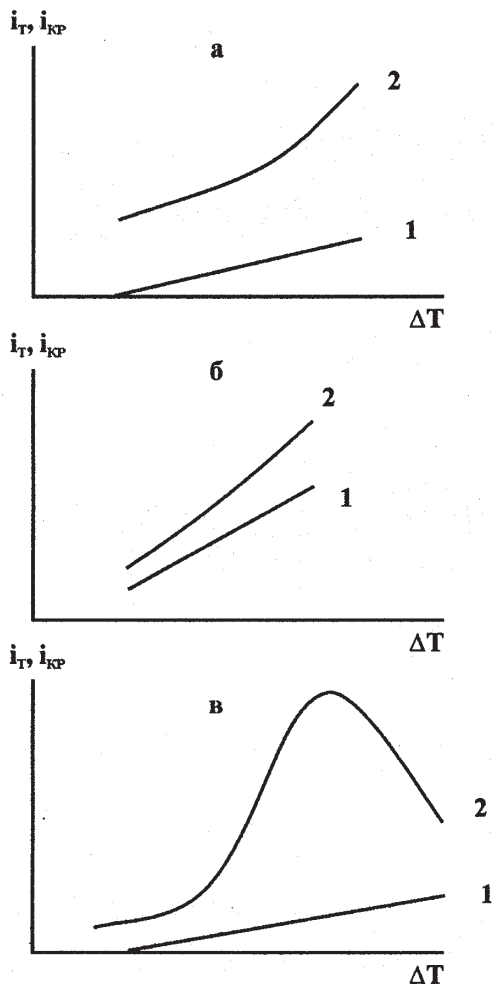


Рис. 5. Схематические диаграммы (а, б, в), отражающие типичные варианты изменений под влиянием разности температуры ТГ токов (1) и критических токов (2) ТГ элементов

нения на горячем электроде (при условии равенства площадей анода ( $S_a$ ) и катода ( $S_k$ )) вызвана, главным образом, повышением скорости его свободной коррозии под действием высокой температуры, т.е. во всех изученных системах  $i_{кр} \gg i_t$ . Исключение составляет лишь обращенный ТГ элемент на дуралюминии в растворе с рН=11, где при  $\Delta T = 20$  и  $40^\circ$  ( $S_a = S_k$ )  $i_{кр} < i_t$  и решающую роль в распределении потерь между горячим и холодным электродами играет сам ТГ элемент.

Величина критического тока в общем случае зависит от природы металла, состава среды, температуры горячего электрода и знака разностного эффекта на нем. При этом с ростом температуры горячего электрода (что при фиксированной температуре хо-

лодного электрода равнозначно увеличению разности температуры в ТГ элементе)  $i_{кр}$  проявляет тенденцию к повышению. Однако, обобщая полученные результаты (рис. 5), можно заключить, что зависимость  $i_{кр} = f(\Delta T)$  не всегда одинакова. Она может быть монотонно возрастающей (рис. 5.а,б), если повышение разности температуры в системе не сказывается на полярности ТГ элемента и, не меняя знака разностного или защитного эффекта, мало влияет на его величину. Смена знака разностного (или защитного) эффекта с положительного на отрицательный при повышенных температурах (сталь X18 в азотнокислом растворе) или резкое возрастание величины отрицательного разностного (защитного) эффекта (Al в растворах с рН=1 и 7) приводит к экстремальной зависимости  $i_{кр} = f(\Delta T)$  (рис. 5.в). В этих случаях можно ожидать, что в ТГ элементах с равными площадями анода и катода критический режим достигается при значительном увеличении разности температуры.

Специальные исследования работы ТГ элементов с варьирующим соотношением поверхностей анодных и катодных зон позволило установить условия реализации критической плотности тока на горячих участках. Последняя достигается во всех изученных системах, если  $S_a \ll S_k$  (нормальные ТГ элементы) или  $S_a \gg S_k$  (обращенные ТГ элементы). Так, например,  $i_{кр}$  на Al достигается в растворе а) с рН=1 – при  $S_k/S_a = 15$  ( $\Delta T=20$ ) и  $S_k/S_a = 6$  ( $\Delta T=80$ ); б) с рН=7 – при  $S_k/S_a = 50$  ( $\Delta T=80$ ); в) с рН=11 – при  $S_k/S_a = 98$  ( $\Delta T=20$ ). На дуралюминии, где в щелочной среде работают обращенные ТГ элементы (с горячим катодом), последние становятся эффективными при  $S_a/S_k = 52$  ( $\Delta T=60$ ). Иными словами, во всех изученных системах роль ТГ элементов в коррозии неизотермической поверхности становится доминирующей лишь в условиях локального нагрева.

Введение критических параметров не только определяет границы действия эффективных ТГ элементов, но и коренным образом изменяет принцип подбора ингибиторов ТГ коррозии [43, 46]. В самом деле, как было показано на примере Fe, корродирующего в кислой сульфатной смеси, такие высокотемпературные ингибиторы как тиомочевина и арсенат натрия, снижая эффект влияния температурного фактора, в то же время уменьшают и критические токи (рис. 3. в,г,д,е). Таким образом, в присутствии ингибиторов ТГ элементы становятся более эффективными и оказывают большее воздействие на природу разрушения неизотермической поверхности. Это свидетельствует о том, что данные замедлители свободной коррозии стимулируют действие ТГ элементов: при их введении в раствор роль ТГ элементов в общих массопотерях го-

рячей (анодной) зоны возрастает и становится весьма значимой уже при сравнительно небольших различиях в площадях анодного и катодного участков [43, 46]. Данное заключение подтверждается и полученными значениями относительной эффективности  $R$ : для  $\Delta T=20$  этот коэффициент меняется от 0,09 в растворе без добавок до 0,18 и 0,23 в присутствии тиомочевины и арсената натрия соответственно.

Таким образом, использование метода графического анализа позволяет учесть весь комплекс факторов, обуславливающих природу коррозионного разрушения неизотермической поверхности с тангенциальным градиентом температуры, а введение критических параметров устанавливает четкие границы действия эффективных ТГ элементов. При этом полученные в рамках данного метода результаты коррелируют с общими положениями теории ТГ коррозии о взаимосвязи общей коррозионной стойкости металлов и сплавов и их ТГ эффективностью, предполагая в то же время более рациональную и простую в инструментальном отношении оценку последней.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1975. 568с.
2. Шаталов А.Я. Введение в электрохимическую термодинамику. М.: Высшая школа. 1984. 215с.
3. Тодт Ф. Коррозия и защита от коррозии. Л.: Химия. 1967. 709с.
4. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. М.: Мир. 1977. 463с.
5. Шаталов А.Я., Маршаков И.К., Калужина С.А. // Доклады АН СССР. 1962. Т. 142. № 6. С. 1339-1341.
6. Калужина С.А. Термогальваническая коррозия металлов и сплавов. Воронеж. Изд-во ВГУ. 1988. 191с.
7. Бельчинская Л.И., Калужина С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. № 7. С. 1006-1010.
8. Калужина С.А., Митрошкина Г.А. // Коррозия и защита металлов. Калининград. Изд-во КГУ. 1974. С. 56-63.
9. Калужина С.А., Карякина В.А., Шаталов А.Я. // Защита металлов. 1983. Т. 19. № 2. С. 430-434.
10. Калужина С.А., Фетисова Э.В. // Коррозия и защита металлов. Калининград. Изд-во КГУ. 1983. С. 64-70.
11. Калужина С.А., Малыгин В.В., Санина М.Ю. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 3. С. 322-325.
12. Калужина С.А., Кобаненко И.В., Санина М.Ю. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 6. С. 586-591.
13. Kaluzhina S.A., Kobanenko I.V., Sanina M.Yu., Nafikova N.G. // Proc. Vol. «Passivity and breakdown». № 97-26. Electrochem. Soc. 1998. Pennington. USA. P. 961-974.
14. Калужина С.А., Санина М.Ю., Малыгин В.В., Малыгина А.О. // Электрохимия. 1999. Т. 36. № 1. С. 51-55.
15. Калужина С.А., Санина М.Ю., Зыкова Л.Н. // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 2. С. 153-157.
16. Калужина С.А., Малыгин В.В., Санина М.Ю. // Защита металлов. 2001. Т. 38. № 1. С. 24-27.
17. Бельчинская Л.И., Калужина С.А., Шаталов А.Я. // Электрохимия. 1970. Т. 6. № 6. С. 873-875.
18. Калужина С.А., Митрошкина Г.А., Паньков В.В. // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 4. С. 574-577.
19. Калужина С.А., Карякина В.А., Шаталов А.Я. // Электрохимия. 1983. Т. 19. № 1. С. 118-127.
20. Калужина С.А., Малыгина А.О., Малыгин В.В. // Электрохимия. 1995. Т. 31. № 1. С. 76-81.
21. Breck W.G., Agar J.N. // Trans. Far. Soc. 1957. № 2. P. 179-182.
22. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука. 1967. 491 с.
23. Tyrrel H.J.V. Diffusion and heat transfer in the liquids. Butterworth. 1968. 350 p.
24. Bonnetmay M. // Proc. of the 6<sup>th</sup> Meet. Internat. Com. for Electrochem. thermodyn and Kinetic. London. 1955. P. 68-78.
25. Straumanis M.E., Welch C.E., James W.J. // J. Electrochem. Soc. 1964. V. 111. № 11. P. 1292-1293.
26. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Итоги науки и техники. Электрохимия. М. 1977. Т. 7. С. 5-64.
27. Князева В.М., Колотыркин Я.М., Кружковская А.А. // Защита металлов. 1970. Т. 6. № 3. С. 265-273.
28. Пономаренко Т.Т., Цинман А.И., Палатник Л.С. // Доклады АН СССР. 1972. Т. 150. № 4. С. 815-822.
29. Райчевски Г. // Сб. докл. научно-техн. симпозиума СЭВ. 1977. София. С. 5-9.
30. Кузнецова С.П., Будневская Г.А., Жук Н.П. // Защита металлов. 1978. Т. 14 № 3. С. 334-337.
31. Семина Е.В., Шеберстова В.И., Сороколетова Е.М. и др. // Электрохимия. 1978. Т. 14. № 6. С. 886-889.
32. Mansfeld F., Kenkel J. // Corros. Sci. 1976. № 9. P. 683-657.
33. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Защита металлов. 1984. Т. 20. № 1. С. 14-24.
34. Михайловский Ю.Н., Попова В.М. // Доклады АН СССР. 1980. Т. 255. № 5. С. 1165-1167.
35. Михайловский Ю.Н., Попова В.М. // Защита металлов. 1981. Т. 17. № 4. С. 392-400.
36. Михайловский Ю.Н., Попова В.М., Лукина Н.Б. // Защита металлов. 1982 Т. 18. № 5. С. 701-707.
37. Михайловский Ю.Н., Маршаков А.И., Попова В.М. // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 1. С. 195-198.
38. Молодов А.И. // Электрохимия. 1972. Т. 8. № 3. С. 673-675.
39. Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А. // Электрохимия. 1981. Т. 17. № 1. С. 39-44.

С.А. КАЛУЖИНА

40. *Сирота А.М., Латунин В.И.* // Защита металлов. 1998. Т. 34. № 1. С. 29-35.
41. *Лазоренко-Маневич Р.М., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. С. 837-851.
42. *Зарцын И.Д., Шугуров А.Е., Маршаков И.К.* // Защита металлов. 1997. Т. 33. № 5. С. 453-459.
43. *Калужина С.А., Шаталов А.Я., Митрофанова Г.Г.* // Защита металлов. 1972 Т. 8. № 3. С. 301-304.
44. *Калужина С.А., Мاستюкова Т.В.* // Экспресс-инф. ВНИИЭГазпрома. Коррозия и защита. М. 1987. № 4. С. 1-4.
45. *Калужина С.А., Руднева Л.В., Шаталов А.Я.* // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 6. С. 983-986.
46. *Калужина С.А.* Кинетика процессов в неизотермических электрохимических и коррозионных системах; Дис. докт.хим.наук. Москва. 1993. 436 с.
47. *Томашов Н.Д.* Теория коррозии и защиты металлов. М. Изд-во АН СССР. 1959. 591 с.