

А К А Д Е М И Я   Н А У К   С С С Р

ТРУДЫ ИЮНЬСКОЙ СЕССИИ  
ПОСВЯЩЕННОЙ ПРОБЛЕМАМ УРАЛО-КУЗНЕЦКОГО КОМБИНАТА

В. А. КИСТЯКОВСКИЙ

КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА ПРИ КОНТАКТЕ  
С ГРАНИЦЕЙ ДВУХ ФАЗ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
ЛЕНИНГРАД 1982

S. 67

S. 71

S. 87

S. 95

S. 06

620193



21029

Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР  
Октябрь 1932 г.

Непременный секретарь академик В. Волин

Редактор издания Н. А. Карев

Технический редактор Г. А. Стратановский  
Ученые корректоры Е. В. Ростовцева и С. С. Чернявский

Сдано в набор 11 сентября 1932 г. — Подписано к печати 16 октября 1932 г.

276/59

20 стр.

Формат бум. 62 × 94 см. — 1 1/2 печ. л. — 44 500 зн. в п. л. Тираж 5000

Ленгортит № 58928. — АНН № 265. — Заказ № 1811

Типография Академии Наук СССР. В. О., 9 линия, 12

## КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА ПРИ КОНТАКТЕ С ГРАНИЦЕЙ ДВУХ ФАЗ.

§ 1. Историческая справка. В глубокую старину интересовалась ржавлением железа. Плиний (I век н. э.) пишет: «На железо обрушилась мечь человеческой крови, так как оно скорее ржавеет, когда соприкасается с нею». Самая древняя теория ржавления железа принадлежит Платону (IV век до н. э.) (1). Согласно этой теории железо при ржавлении теряет «землистые вещества». До Лавуазье эта «смутная» теория была общепризнана. Лавуазье дал первую научную теорию ржавления, рассматривая его как простое окисление металла. И сейчас в элементарных учебниках по химии часто излагается эта «недостаточная» теория. М. Рауен (1837), R. Mallet (1838) и др. показали, что железо не ржавеет ниже  $200^{\circ}$  в атмосфере сухого кислорода, и указали, что взгляд Лавуазье недостаточен для понимания процесса ржавления. Возникла новая кислотная теория ржавления железа. Согласно этой теории главной причиной ржавления железа является кислотность электролитов, в частности кислотность, вызываемая угольной кислотой (2). Сторонники и противники этой теории приводят противоречивые опытные данные для случаев, наблюдаемых, казалось бы, при совершенно одинаковых условиях. Как мы покажем ниже, причиной этих противоречий экспериментальных данных было то, что для экспериментаторов было неясно значение контакта железа с границей электролита и воздуха, значение пыли в воздухе, значение неоднородности поверхности и т. д.

В 1903 г. Whithney (3) дает первую электрохимическую теорию коррозии металлов, в которой впервые выдвигнут вопрос о значении одновременного контакта железа с твердой фазой и электролитом. Электрохимическая теория коррозии получила много вариантов. Укажу здесь, что мной много лет изучались проблемы, связанные с коррозией металлов (начиная с 1901 г.) (4) и что уже в 1910 г. (5) мной был намечен вариант электрохимической теории этих процессов для пассивирующихся металлов, который позднее был назван *фильмовой теорией* (6). Новое в этой теории составляет разделение процесса коррозии на несколько стадий (7): первичное образование аморфной пленки на поверхности металла, последовательная ее кристаллизация с первоначальным образованием кристаллизационных центров (центров

коррозии — очагов ржавления) и с дальнейшим разрастанием этих очагов, совершающимся подобно процессам кристаллизации (8). В отличие от большинства сторонников электрохимических теорий я подчеркиваю значение присутствия углекислоты в воздухе (9), как деполаризатора при процессах коррозии.

§ 2. Классификация процессов коррозии железа. При просмотре громадного экспериментального материала по изучению проблемы коррозии металлов бросается в глаза отсутствие какой-либо методологической нити в вопросах изучения этой области знаний, в высшей степени ответственной в экономическом отношении. Общеизвестны миллиардные ежегодные убытки, причиняемые коррозией (10). Между тем отношение к вопросам коррозии можно характеризовать или бытовым словом: «металл, следовательно, должен ржаветь», или применить формально-эмпирический метод: «будем изучать только причины коррозии наших аппаратов, наших машин, а остальное нас не интересует». Замечательно, что при такой постановке вопроса часто не умеют даже правильно поставить саму проблему изучения коррозии интересующих их приборов и аппаратов. Благодаря опять-таки этому неумению получают противоречивые результаты. Внедрение методологии в эту область, хотя бы в самой ее элементарной части, т. е. введение классификации даст не только точку опоры для нахождения методов работы в смежных по классу явлениях, но и покажет те белые места (неизученные до сих пор), разработка которых может оказать громадные практические услуги.

В дальнейшем мы остановимся исключительно на классификации явлений, наблюдаемых при коррозии железа.

Прежде всего процессы коррозии железа должно разбить на два больших участка (см. дальше схему стр. 19): процессы, идущие при контакте с жидкими электролитами, хотя бы в виде тонких пленок на поверхности металла, и в отсутствии жидких электролитов. Теоретическим температурным пределом таких процессов для водных электролитов будет температура, близкая к критической температуре воды (374 Ц). Однако в большинстве случаев это будут температуры не выше 100—110°, за исключением паровых котлов и т. п. случаев, так как обыкновенно работают при давлениях, мало отличных от атмосферного, а повышение температуры кипения воды при насыщении электролитами редко превышает 10°. Очевидно, что выше температуры существования жидких электролитов электрохимические теории становятся непригодными, и на смену им идет учение о химическом равновесии между металлом и его оксидами в присутствии кислорода, или др. реагентов (паров воды и т. п.). При низких температурах первоочередное значение имеет присутствие жидкого электролита даже в виде тонкого адсорбционного слоя на поверхности железа. Этот факт многократно проверен. Можно с уверенностью сказать, что в сухом беспыльном воздухе (пыль может содержать конденсированный электролит, например, сернистую кислоту) железо не начнет ржаветь. Коррозионные центры не появятся. Даже железо с зачатками коррозионных центров в сухом воздухе ржавеет очень медленно и притом

только за счет процесса кристаллизации первоначальной оксидной пленки (10). Во влажном беспыльном воздухе химически чистое железо в отсутствие каких-либо вредных контактов корродирует весьма медленно. Аналогичные явления наблюдаются и при погружении металла в электролит. Можно сказать безошибочно, что явление коррозии железа в присутствии электролита и кислорода определяется условиями его контакта с другими материалами.

При классификации явлений коррозии железа вопрос о контакте с другими материалами естественно сводится к вопросу о контакте с границей двух фаз. Очевидно, например, что железо не может ржаветь при контакте с одной медью, в безвоздушном пространстве, но только при контакте с медью в атмосфере воздуха, т. е. где будет граница: медь | воздух, которая и может определять процессы ржавления.

Прибавим, что большинство изученных случаев коррозии железа включается в область контактных явлений. Образование местных токов, которым электрохимическая теория объясняет все случаи растворения железа в электролитах, должно быть отнесено к микроконтактным явлениям, ибо местные токи образуются между катодами, незаметными для глаза (посторонними включениями в массу железа), и железом, или между невидимой невооруженным глазом пленкой и самим железом (анодом). Здесь имеем случай микроконтакта железа с границей: постороннее тело и электролит. К случаям макроконтакта должны быть отнесены важнейшие случаи воздушной и иной коррозии железа, например: коррозия железа при неравномерном покрытии атмосферными осадками (обрызгивание железа),<sup>1</sup> когда железо приходит в контакт с границей: электролит и воздух; коррозия железа на воздухе при контакте с различными материалами, когда железо приходит в контакт с границей: твердый материал и воздух, а также сюда относятся случаи коррозии, самые распространенные в нефтяном деле и весьма частые при химических производствах, когда железо или его сплавы приходят в контакт с границей электролита и органических веществ.

С самого начала можно выделить два характерных случая: это случаи микроконтакта и макроконтакта (см. дальше общую схему).

Перейдем теперь к изучению тех условий, которыми определяются процессы коррозии при контакте с границей двух фаз. Прежде всего должно выделить физико-химические условия контакта. В общем коррозия определяется химическим составом тех веществ, которые приходят в контакт с железом. Основываясь на химических свойствах отдельных веществ, невозможно было бы провести простую классификацию явлений коррозии благодаря крайнему разнообразию химических свойств, однако, то обстоятельство, что гальваническая проводимость твердых и жидких материалов, вызывающих коррозию, в большинстве случаев определяет характерные явления коррозии, дает возможность

<sup>1</sup> Случай коррозии железа при контакте с каплями крови относится также к случаям обрызгивания.

остановиться на этом свойстве, как на характерном для химической классификации (см. ниже схему). Для классификации по физическим свойствам определяющими будут твердое (S), жидкое (L) и газообразное (G) состояния вещества. Здесь как раз замечаются белые места. Случаи S и G почти не изучены, а практически часто встречаются, например, когда хранится железо в контакте с различными материалами, как обыкновенно, в атмосфере окружающего воздуха. В настоящее время нами начата соответствующая научно-исследовательская работа, о чем говорится дальше, а также планируется в ближайшее время детальное изучение соответствующих процессов коррозии.

Случаи S и L, когда S обладает металлической проводимостью (металлы, графит и металлические проводящие окислы и т. п.), представляют область наилучше изученную, так как сюда относятся все случаи погружения железа в электролит при контакте с другим металлом, например погружение железа, частично покрытого слоем меди, в раствор серной кислоты. Случаи S и L, когда S являются непроводниками гальванического тока, имеют большое практическое значение при изучении защиты железа твердым непроводящим ток материалом, когда разрыв этого материала создает места, незащищенные от L, и следовательно создает возможность химических взаимодействий с L, условно называемых возможностью присутствия в обыкновенном железе посторонних примесей.

Случаи S<sub>I</sub> и S<sub>II</sub> будут представлять соприкосновение двух твердых тел при полном отсутствии газов и жидкостей, т. е. кислорода, воздуха и электролитов. Искусственно можно создать такие условия, да и то с большим трудом. Практически они могут встретиться исключительно в физической аппаратуре, или в каких-либо исключительных петрографических условиях, когда самородное железо в данной породе будет в контакте с двумя минералами, покрывающими его со всех сторон.

Контакт железа с границей L и G является практически одним из важнейших случаев его коррозии. Сюда прежде всего относится неполное погружение железа в любой электролит при любом составе находящегося над электролитом газа. В этих условиях линии соприкосновения железа одновременно с электролитом и воздухом играет в практике коррозии первостепенное значение (коррозия по водной линии Water-Line-Corrosion). Дальше мы еще остановимся более подробно на отдельных примерах.

Случаи L<sub>I</sub> и L<sub>II</sub> представляют погружение железа в две наложенные жидкости, когда поверхность железа проходит через границу раздела двух взаимно не растворяющихся жидкостей. Сюда также относятся явления, наблюдаемые при образовании капель электролита под слоем органического вещества, или образование капель органического вещества под слоем электролита.

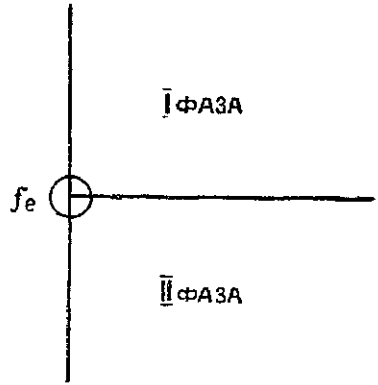
Переходим к изучению геометрических условий при контакте. Здесь должно быть изучено значение величины и формы контакта железа с другими материалами, электролитом и воздухом. Выше уже использованы геометрические условия контакта при разделении всех

явлений коррозии на явления, наблюдаемые при микроконтакте, и явления, наблюдаемые при макроконтакте. Провести здесь строгую количественную границу трудно. Только условное решение вопроса может прийти на помощь. Таким условным решением для нахождения границы раздела явлений микроконтакта и макроконтакта можно выбрать число коррозионных центров, образующихся при контакте. Если при контакте первоначально образуется один коррозионный центр, тогда можно говорить о микроконтакте, если же линия контакта вызывает образование многих коррозионных центров, тогда приходится говорить о макроконтакте. Усложнения сюда вносятся случаям оксидных пленок, так как трудно решить вопрос о числе образующихся центров, благодаря невозможности наблюдения контуров самих пленок; поэтому здесь приходится по формальным причинам (невидимости самой пленки невооруженным глазом) говорить о микроконтакте.

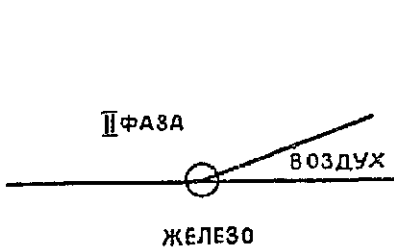
При макроконтакте линия контакта служит источником образования многих коррозионных центров. Поэтому геометрические условия имеют совершенно определенное значение. Разберем пример S и G.

Графически можно представить различные характерные возможности (см. фиг. 1, 2, 3, случаи A, B и C).

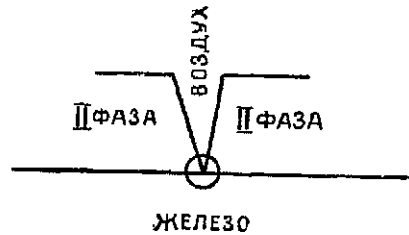
В случаях A, B и C на фигурах нарисованы разрезы расположения различных фаз по отношению к железу. Первый случай представляет, например, обычную коррозию железа при L и G, упомянутую



Фиг. 1. Случай A, вар. 1.



Фиг. 2. Случай B.



Фиг. 3. Случай C.

выше (по водяной линии) (место контакта железа с границей двух фаз обнесено кружком). Случай B и C иллюстрируют коррозию при образовании трещины или между материалом, покрывающим железо, и самим железом (B) или в самом материале, покрывающем железо (C) (места контакта опять-таки обнесены кружком). Практику, изучающему

явления коррозии, известно громадное значение коррозии при образовании трещин в материалах, защищающих железо от коррозии. В данной работе мы не будем детально останавливаться на этих случаях. Однако отдельные примеры этих явлений коррозии ниже нами будут затронуты.

Кинетические условия коррозии имеют тоже большое значение не только теоретически интересное, но и важное в повседневной практике. Известны примеры, когда движение жидкости на поверхности железа (L, G) ускоряет коррозию и известны также примеры, когда коррозия замедляется движением. Изученные нами «дышащие электроды», а также открытые нами мотохимические явления представляют интересный тому пример (5).

В этой нашей работе мы, конечно, не в состоянии охватить всей области, включенной в схему явлений коррозии железа при его контакте с границей двух фаз. Мы остановимся только на тех примерах коррозии, которые были хотя бы частично экспериментально изучены в руководимых мною лабораториях: Коллоидо-электрохимической лаборатории Академии Наук СССР и Физико-химической лаборатории бывшего Ленинградского политехнического института, ныне Металлургического института.

§ 3. Примеры из практики. Следующие примеры отчасти характеризуют значение контакта для интенсивности процессов коррозии. Приводим данные английской статистики (19):

1) Стальные пластинки угольного вагона толщиной  $\frac{1}{4}$  дюйма изнашиваются (корродируют) в 12—19 лет.

2) Такие же пластинки тендера в 15—20 лет.

3) Стальные дюймовые пластинки подземных дорог изнашиваются приблизительно в 80 лет.

4) Дюймовые стальные пластинки мостов изнашиваются в 310—800 лет. Замечательно, что на мостах медленнее корродируют металлические части, обращенные к воде, чем верхние части. Это объясняется тем, что они меньше подвергнуты действию контакта пыли (industrial atmosphere). Последние корродируют в год в среднем 0.003 дюйма, а первые (clean sea atmosphere) в год в среднем корродируют только на 0.0013 дюйма (19, стр. 22).

§ 4. Контакт с границей твердой и газообразной фазы. Возвращаясь к случаю S и G, должно сказать, что изучение его может иметь большое практическое значение для материаловедения, так как очень распространено хранение железа и его сплавов на воздухе в контакте с другими материалами (см. § 3, вагоны, тендер и др.). Этот случай также имеет значение для изучения проблемы коррозии железа в местах спая с другими металлами, когда по данной системе (хотя бы трубе) проходит ток газов мимо означенного спая. Геометрически последние будут выражаться фиг. 4, D (кружок обозначает место контакта железа с границей двух фаз).

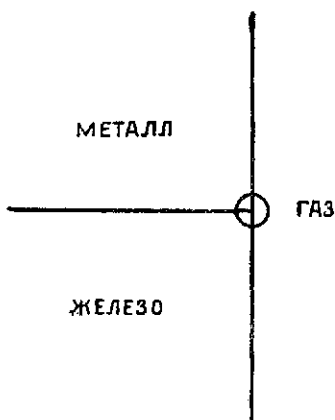
Если остановиться на S и G, когда S является проводником гальванического тока, тогда прежде всего нужно упомянуть о явлениях, наблюдаемых при контакте железа с металлами, представленных



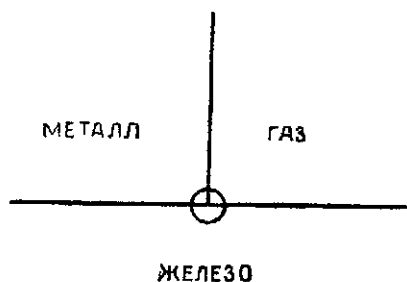
на фиг. 5 (случай А, вар. 2). Место контакта опять-таки обозначено кружком.

Просматривая научную литературу, нам не удалось найти сколько-нибудь систематических опытов, соответствующих случаю S и G. Здесь имеется белое место, и эта область должна быть заново экспериментально проработана.

Многу совместно с инж. И. В. Кротовым уже сделаны некоторые необходимые предварительные опыты для решения кардинальных вопросов в этой области. Прежде всего возникает вопрос: когда S является металлом, какова роль контактного потенциала металла для хода процесса коррозии? Данных для непосредственных величин контактных потенциалов на границе железа и металла не имеется, но



Фиг. 4. Случай D.



Фиг. 5. Случай А, вар. 2.

качественно о величинах падения потенциала на этих границах можно судить по электродным потенциалам самих металлов и железа. Во влажном воздухе такой прием становится достаточно точным, так как можно предположить, что как металл, так и железо покрыты тонким слоем электролита, продуктов поверхностной адсорбции влаги воздуха, растворяющей  $\text{CO}_2$ . Таким образом должно ожидать, что для случаев контакта железа с металлами Mg, Zn, Pb, Cu, Ag и Pt, порядок влияния интенсивности коррозии будет таков: магний, цинк должны предохранять железо от коррозии вблизи линии контакта, а остальные металлы должны усиливать коррозию. Наибольшую интенсивность коррозии должно ожидать при контакте железа с платиной и дальше уменьшение согласно ряда  $\text{Pt} > \text{Ag} > \text{Cu} > \text{Pb}$ .

Наши предварительные опыты 1932 года были поставлены таким образом: или пластинка железа (препарат химически чистого железа от Кальбаума) зажималась по середине между пластинками металла, или пластинки металла зажимались по краю железной пластинки при помощи загибания последней. Опыты велись в сухом воз-

духе, во влажном воздухе, (в закрытом сосуде, на дне которого была налита вода), а также в обыкновенном воздухе комнаты. В сухом воздухе по прошествии почти двух месяцев ни в одном из случаев не было замечено явлений коррозии (опыты продолжаются). В атмосфере, насыщенной парами воды, в одном случае удалось подметить электрохимическую правильность. Сильнее корродировало железо в контакте с серебром и дальше меньше, согласно ряда  $Ag > Cu > Pb > Mg$ . Последние опыты были поставлены при условии комнатной температуры, в затемненной части комнаты. Во всех остальных случаях при изучении коррозии (S и G) нами никаких правильностей в зависимости от электрохимического ряда не наблюдалось. Напротив, данные опытов с Pt и Pb показывают как раз обратное, т. е., что сильнее корродировало железо в контакте со свинцом, нежели с платиной. Возможно, что Pb покрыт тонким слоем оксидов с высшим окислительным потенциалом. Самый процесс коррозии даже в случаях, когда были соблюдены требования электрохимического ряда, далеко не протекал согласно требованиям простых электрохимических теорий. Согласно этим теориям коррозии, в опытах с металлами, ей способствующими, должна была бы быть локализована вблизи контакта (Fe и металл). А в случаях металлов, электрохимически предохраняющих от коррозии, защитные действия металлов должны были бы выступать вдоль линии контакта. При контакте с Mg в упомянутом выше случае действительно недалеко от линии контакта коррозии не наблюдалось, а она наблюдалась только вдали от места контакта железа и магния. Собранные факты еще далеко не достаточны для окончательных выводов. Планируется еще большая экспериментальная работа. Однако уже сейчас можно формулировать следующее положение.

Интенсивность коррозии железа при контакте с границей другого металла и влажного воздуха далеко не во всех случаях определяется потенциалом другого металла.

Случайные факторы влияют на скорость коррозии, как то: состояние поверхности металла до начала коррозии, обработка и очистка этой поверхности механическая, или химическая, даже простое соприкосновение железа с металлическими шпильками, которыми зажимались железные пластинки, вызывают усиление их коррозии в местах зажима. Большое значение имеет состояние воздуха в смысле загрязнения его пылью. Последнее, повидимому, имеет решающее значение в отношении к скорости образования первоначальных коррозионных центров.

В общем можно во всяком случае заключить, что нарушение эквипотенциальности на поверхности железа соприкосновением с ней другого металла в большинстве случаев способствует коррозии, так как проверочные пластинки железа, лежавшие в тех же условиях однако без контакта с металлом, обыкновенно корродировали меньше всего.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> При препарировании пластинок железа они брались костяными шпильками. Контакт с пальцами экспериментатора при точных наблюдениях недопустим.

Локальное расположение интенсивности коррозии, как уже упоминалось, не соответствует непосредственным требованиям электрохимических теорий.

§ 5. Контакт с углем. Общие выводы. Нами было сделано также несколько экспериментов с контактом железа с границей: кусок каменного угля во влажном воздухе. В вышеупомянутом случае, когда соблюдался электрохимический ряд, уголь занял соответствующее ему место согласно возможному приближенному подсчету его электродного потенциала. Интенсивность коррозии при контакте с углем занимала среднее место между интенсивностью коррозии при контакте со свинцом и медью. Весь процесс, так же как и при металлах, не соответствовал старой теории локальных токов. Таким образом старые электрохимические теории недостаточны и сами по себе безнадежны для выяснения этих случаев. Предложенная докладчиком (В. А. Кисляковским) пленочная теория позволяет и здесь ориентироваться.

Нарушение эквипотенциала на поверхности железа в одном месте ведет к сравнительно быстрому активированию поверхности железа, что приводит железо к субактивному состоянию, т. е. к условиям, благоприятным для коррозии. Очаги коррозии, главным образом располагаясь по микроскопическим царапинам, распространяются по всей поверхности железа и вызывают часто энергичную коррозию вдали от места контакта. В последнем случае причину такой концентрации мест коррозии вдали от контакта должно искать в состоянии самой первоначальной аморфной пленки, находящейся на железе, согласно пленочной теории. Более строгая проверка и необходимая эволюция пленочной теории для охвата этой, казалось бы столь простой, на самом деле крайне сложной области явлений, возможна только при дальнейшей плановой работе в этой области.

Замечательно то обстоятельство, что самый процесс образования очагов коррозии совершается также самопроизвольно и спонтанно, как и процессы образования центров кристаллизации (Тамманн). (11) Это подтверждает пленочную теорию коррозии, а также теорию активирования железа, высказанную докладчиком еще в 1910 г. Чтобы не быть голословными, приводим выписку из мало доступной моей докторской диссертации:<sup>1</sup>

«Признав существование такой аморфной пленки, легко объяснить пассивное состояние железа, ибо эта пленка играет ту же роль, как слой перекиси свинца, покрывающий свинец.

«Переход в активное состояние железного электрода совершается двумя путями: или разрывом этой пленки при катодной поляризации, благодаря восстановлению окислов железа водородом, или кристаллизацией пленки, благодаря чему в промежутках между кристаллами появляются поры, которые при небольших плотностях тока ведут к нормальным процессам растворения, т. е. к активному состоянию.

<sup>1</sup> В. А. Кисляковский. Электрохимические реакции и электродные потенциалы, 1910, стр. 149 — 150.

«В обычных условиях активирования железа катодной поляризацией, или, что то же, прикосновением активного металла (куска ли железа в активном состоянии, магния, цинка и т. п.) повидимому, одновременно совершается как разрыв, так и кристаллизация пленки. Легко допустить, что оторванная от железа пленка<sup>1</sup> менее устойчива, более склонна к кристаллизации, чем таковая, плотно прилегающая к железу.

«Простой опыт активирования стали весьма характерен для иллюстрации причины пассивного и активного состояния. Если взять хорошо полированную стальную проволоку и пассивировать ее движением в азотной кислоте удельного веса 1.3, тогда поверхность стали в большинстве случаев сохраняет металлический блеск. Если теперь прикоснуться к стали активным металлом в одной из точек, смоченных азотной кислотой, тогда ясно видно, как по проволоке распространяется бурый цвет кристаллического гидрата окиси железа, и одновременно появляются на поверхности пузырьки водорода. Распространение бурого цвета вполне напоминает распространение кристаллизации в аморфной массе, идущее от центра кристаллизации. Значительной скорости кристаллизации пленки очевидно способствуют также местные токи, идущие от активного железа к пассивному, отрывая от поверхности железа куски пленки, которые, закристаллизовавшись, создают новые центры кристаллизации».

§ 6. Граница непроводника и газа. Переходим теперь к примерам границ S и G, когда S не проводит тока, т. е. к контакту железа с непроводящими ток материалами в атмосфере влажного воздуха. Этот случай имеет большое значение в смысле «геометрических условий коррозии». Например, простой случай, соответствующий фиг. 1, случай А, вряд ли имеет особое значение для данной коррозии металла, за исключением случаев, когда твердая фаза, или газообразная (хлор, бром и т. п.) непосредственно химически реагирует с железом.

Большой технический интерес представляют случаи геометрические В и С. Случай В соответствует тому, что на поверхности железа лежат куски материала, не проводящего гальванический ток, причем эти куски материала не плотно прилегают к железу, образуя между железом и материалом трещины, заполненные влажным воздухом. Обыкновенно наблюдается усиление коррозии в местах этих трещин. Для объяснения этих фактов предлагаются всевозможные варианты электрохимических теорий с добавкой дополнительных предположений.

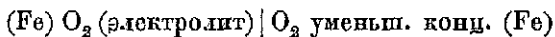
Прежде всего скажем, что привлечение Эрленмейером (1932) открытого Бехгольдом явления для объяснения усиленной коррозии, нам кажется искусственным, поэтому мы ему не уделяем особого внимания (12).

Большого внимания заслуживает вновь развиваемая водородная теория коррозии железа, предложенная Либрейхом в 1930 г. Согласно этой теории резкое усиление интенсивности коррозии должно наступить везде там, где нет условий для отделения от железа газообразного водорода, который образуется обязательно при коррозии под дей-

<sup>1</sup> Механический разрыв является следствием местных токов.

ствием водных электролитов в отсутствие кислорода. Водород по Либрейху адсорбируется железом и тогда получаются крайне благоприятные условия для коррозии.

Прибавим от себя, что эти условия потому благоприятны, что железо становится надактивным (электродный потенциал его становится выше цинка), а оставшиеся на нем куски пленки окислов создают благоприятные условия для местных токов. Некоторая трудность применения этой гипотезы заключается в том, что она не дает никаких методологических оснований для ее проверки. В самом деле, трудно себе представить опыты, доказывающие, что в данном микроскопическом слое у поверхности, оголенной от пленки окислов, совершенно исчез кислород воздуха в условиях, когда трещина все же открыта для доступа воздуха. Прибавим, что рядом на местах самой пленки должен присутствовать кислород воздуха, иначе не было бы условий для образования местных гальванических токов, а следовательно и для коррозии. Казалось бы, что для объяснения этих явлений достаточно теория дифференциальной аэрации, которая впервые предложена Mc Кау (14), а затем развита и особо энергично поддерживается У. Эвансом (15). Согласно этой теории в трещинах, благодаря первоначальному окислению железа, кислород истощается и получается воздух, содержащий меньше кислорода. Поэтому, принимая во внимание пленку влаги на поверхности железа, и будет по Эвансу на таких местах совершаться коррозия железа, так как они становятся анодами. Либрейх (13) не соглашается с такими объяснениями, предложенными У. Эвансом. Прибавим к этому, что подсчет величины электродвижущих сил, возникающих благодаря разнице концентрации кислорода в атмосфере, окружающей влажное железо, дает сравнительно небольшие величины. Кислород ( $O_2$ ) — четырехвалентная молекула и следовательно при уменьшении концентрации его в воздухе в десять раз вычисляется для концентрационной цепи:

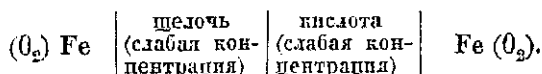


при  $25^\circ$  электродвижущая сила, близкая к  $0.0145$  V, а при  $0^\circ$  вычисляется  $0.0135$  V. Эти падения потенциала могут быть легко смещены малейшими загрязнениями в железе, что может привести к совершенно обратным потенциалам. Теория дифференциальной аэрации в данном случае является недостаточной для объяснений макроконтрастных сдвигов потенциалов. Этим отнюдь не нарушается применимость теории деполаризирующего значения кислорода в случае местных токов (5), когда имеются очень тонкие (микрослой) воздуха, прилегающие к пленке, а также микрослой, прилегающие к самому железу. В последнем слое кислород может почти полностью истощиться, тогда электродвижущая сила может достигнуть больших величин. Например, при соотношении  $10^{10}$  вычисляются величины в десять раз больше, чем вышеприведенные, т. е.  $0.145$  и  $0.135$  V.

Ясно все же, что одним деполаризирующим влиянием кислорода объяснить упомянутые явления очень трудно. Здесь, повидному, гораздо большее количественное влияние имеет концентрация ионов

водорода. Разница в концентрации ионов водорода в пленке влаги, покрывающей трещины, по нашему мнению, главным образом, вызывает увеличение коррозии в трещинах. В самом деле, в этих трещинах может очень быстро образоваться ничтожное количество ржавчины, однако достаточное для того, чтобы сообщить адсорбционному слою влаги слабо щелочную реакцию. В этот самый момент на поверхности пленок наружного слоя железа будет кислая реакция от присутствия растворенного углекислого газа.

Теперь для полного объяснения явления усиленной коррозии необходимо показать дополнительно, почему же в трещинах, в местах, обнесенных кружком (см. фиг. 2 и 3, случаи В и С), появляются начальные следы ржавления, необходимые для слабо щелочной реакции, т. е. для образования гальванического элемента.



Первичной причиной образования слабой щелочности будут остатки гальванической проводимости на поверхности материала, покрывающего железо. При кусках стекла возможна щелочность, благодаря простому его выщелачиванию слоем адсорбированной влаги.

Мы не будем здесь останавливаться на технических важных случаях коррозии при образовании трещин в защитных от коррозии слоях красок, лаков и т. п. (геометрические изображения фиг. 3, случай С). Однако и здесь укажем, что коррозия в последних случаях определяется теми же факторами, как и в случае В, т. е. объясняется благоприятными условиями для начальной коррозии в местах, обнесенных кружком (см. фиг. 3, С) разрушением защитной пленки оксидов, а также результатом накопления в тех же местах адсорбированной из воздуха влаги (электролита, благодаря линейной абсорбции) и слабой щелочностью<sup>1</sup> этого электролита в углублениях при кислотности адсорбционного слоя на остальной поверхности, наконец, также отчасти и влиянием дифференциальной аэрации.

§ 7. Контакт с границей жидкой и газообразной фазы. Сюда относится коррозия железа на границе электролита и воздуха, т. е. по водной линии, имеющая особо большое практическое значение. В химических производствах нередки случаи резко выраженной коррозии железа как раз по водной линии. Случаи коррозии при обрызгивании железа сводятся тоже по преимуществу к коррозии по водной линии. Наблюдаются крайне своеобразные явления на этой границе. Здесь мы вкратце остановимся на двух явлениях: на часто наблюдаемом появлении щелочной реакции при контакте железа с границей электролита и воздуха, при неполном погружении железа в электролит, а также на коррозии, наблюдаемой в отдельной капле электролита, расположенной на поверхности железа. Изучение явлений

<sup>1</sup> Сама по себе щелочная реакция задерживает коррозию железа, но при контакте щелочного места электролита на поверхности металла с кислым, коррозия будет идти по краю щелочного места.

в одной отдельной капле решает также и проблему коррозии при обрызгивании железа, т. е. при образовании многих капель на его поверхности.

Для характеристики явлений, наблюдаемых при неполном погружении железа в электролит, приведем выписку из нашей работы 1925 г. (9, стр. 97).

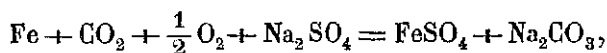
«При изучении электродных потенциалов магния, цинка, хрома, железа и меди мной было замечено резкое влияние кислорода воздуха на величину падения потенциала на границе электрода и электролита. Для некоторых комбинаций металла и электролита разница электродных потенциалов, с одной стороны, при доступе воздуха и, с другой стороны, электрода, вполне погруженного в электролит («дышащего и недышащего» электрода), достигала 0.2 V. При изучении подобных явлений для железного электрода было кроме того замечено, что часть железа, погруженная в электролит (сернокислый натрий), растворялась с образованием солей закиси железа, в то же время на поверхности железа, выступавшей над электролитом, появлялась щелочная реакция. При продолжительном хранении такой пластинки, погруженной в раствор глауберовой соли, появляются непосредственно над линией контакта раствора и железа кристаллики соды. Появление щелочной реакции легко продемонстрировать, если очищенную от ржавчины субактивную пластинку железа погрузить в раствор сернонатриевой соли, к которому прибавлено немного фенолфталеина. Обычно через 15 или 20 сек. появляется на поверхности железа, непосредственно над уровнем электролита, полоска, окрашенная в характерный малиновый цвет щелочного фенолфталеина».

Причина появления щелочной реакции на границе электролита и воздуха, прилегающей к железу, исследователями объясняется весьма различно. Мной предложено следующее объяснение:

На упомянутой границе образуется гальваническая пара:



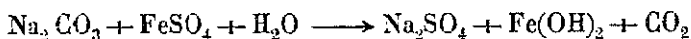
гальванический ток внутри такого элемента будет идти согласно стрелке, т. е. катионы, скажем  $\overset{+}{\text{Fe}}$  будут переноситься к электроду:  $\text{Fe} (\text{O}_2, \text{CO}_2)$ , где выделяясь с разложением воды, в свою очередь будут вызывать щелочную реакцию. Кислород и  $\text{CO}_2$  будут здесь деполаризаторами, так, что суммарный процесс в таком гальваническом элементе будет выражаться уравнением:



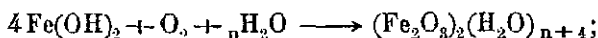
т. е. в данном случае железо тоже является своеобразным «дышащим» электродом, способным не только поглощать кислород воздуха, но вместе с ним и двуокись углерода. Таким образом, при неполном по-

гружении в раствор глауберовой соли, создается гальваническая пара (см. выше схему гальванического элемента), причем железо растворяется у одного полюса с образованием  $\text{FeSO}_4$ , а в месте контакта железа, электролита и воздуха, содержащего  $\text{CO}_2$ , на поверхности железа выделяется сода.

Таким образом, сравнительно просто объясняется своеобразное появление щелочной реакции и вместе с тем выясняется усиление процесса коррозии железа по водяной линии. Накопившаяся сода стекает постепенно в электролит, содержащий  $\text{FeSO}_4$ , и там реагирует по равенству:



и дальше:

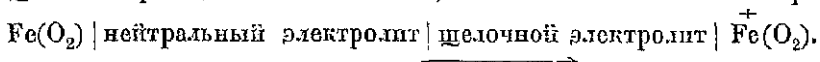


таким образом совершается процесс постепенного превращения железа в окислы, т. е. ржавление (9).

Это методологическое рассуждение избавляет от необходимости прибегать к каким-либо загадочным объяснениям, даваемым другими авторами (16). Тот же метод дает возможность разобраться и в своеобразной коррозии, когда капля нейтрального электролита попадает на поверхность железа. Если поместить каплю нейтрального электролита на поверхность железа, тогда наблюдается через некоторое время явление по самой границе капли щелочной реакции. Это явление, очевидно, совпадает с вышеописанным, наблюдаемым при контакте железа с границей электролита и воздуха. Кроме того внутри капли наблюдается совершенно своеобразное явление. Именно, внутри капли недалеко от ее границы постепенно образуется валик ржавчины. Для объяснения этого У. Эванс (15) предложил ту же излюбленную им теорию дифференциальной аэрации. Либрейх (13) показал, что теория дифференциальной аэрации непригодна для объяснения этого явления, так как в атмосфере, не содержащей кислорода (практически содержащей его очень мало), наблюдается то же самое, что и в обыкновенном воздухе. Прибавим, что наши опыты с каплями, помещенными на поверхности железа и целиком покрытыми органическими веществами, бензином, керосином и химически чистым бензолом, показали, что явление коррозии железа протекает под каплями электролита почти строго так же, как и при капле, не покрытой органическими веществами. В изученном мной случае (17) также образуются упомянутые валики ржавчины. Либрейх (13) для объяснения явления образования валиков ржавчины предполагает появление струек внутри капли, образующихся благодаря испарению воды. Эти струйки и переносят ржавчину с образованием валиков. Однако, предположение Либрейха не может объяснить образования валиков ржавчины, наблюдаемых в наших опытах, при покрытии капли воды, находящейся на поверхности железа, слоем органического вещества, так как в последнем случае отсутствует испарение воды, вызывающее образование струек.



Для объяснения появления валика ржавчины нами предлагается принять во внимание те гальванические токи, которые должны проходить между внутренними и периферическими частями капли. Между этими частями непременно имеется разность потенциалов, ибо имеется железо, в одном месте покрытое нейтральным или почти нейтральным электролитом, а в другом месте той же капли у периферии развивается щелочная реакция. Следовательно, имеется гальваническая пара:



Очевидно, что к центру капли при направлении от ее периферии внутрь капли (согласно стрелке) будет все время идти гальванический ток; такие токи, даже очень слабые, будут вызывать катафорез коллоидных частичек, в частности, и коллоидных частичек гидратов окислов железа. Благодаря катафорезу эти окислы будут переноситься к краям капли и вызывать там накопление продуктов коррозии в виде валиков. Прибавим, что сказанное выше относительно гальванической пары с разницей концентрации ионов гидроксила и здесь будет иметь место. Этим объясняется своеобразное явление, что у края периферического щелочного кольца внутри капли будет усиленное ржавление, а на самой периферии того же щелочного кольца ржавления не будет. Таким образом, согласно нашим объяснениям, и первоначальная щелочная реакция и дальнейшая поддержка щелочной реакции у краев капли вызывается химическими реакциями иона  $\text{Na}^+$  с  $\text{H}_2\text{O}$  и кислородом воздуха, а процесс накопления ржавчины у краев капли отчасти вторичного характера, так как вызывается благодаря катафоретическим явлениям. Возникает теперь вопрос, откуда берется кислород при покрытии капли органическими веществами. В случаях бензина, бензола и керосина известно, что эти вещества кислород растворяют и следовательно являются податчиками кислорода.

Мне пришлось наблюдать факты, которые говорят в пользу моего объяснения. Если образовать каплю воды на железе под слоем бензина и следить в отраженном свете за процессом, происходящим на поверхности железа под каплей, тогда наблюдается, что первоначальное появление ржавчины распределяется совершенно неравномерно на поверхности железа под каплей электролита. Факт, соответствующий случайному распределению пассивных и активных мест на такой поверхности (5 и 7). Через несколько десятков минут явления приобретают совершенно регулярный характер. Внутренняя часть капли равномерно покрывается ржавчиной, а недалеко от краев капли начинает образовываться характерный валик ржавчины. Явление до того характерно, что, взглянув на него, невольно приходит на мысль, что этот валик ржавчины не первичного происхождения, а вторичного. В вопросе о вторичности процесса образования валика мы согласны с Либрейхом, только полагаем, что причиной переноса ржавчины являются не струйки воды внутри капли, а процесс катафореза.

§ 8. Значение смазывания корродирующей поверхности. В последнее время школой Кольшютера (Kohlschütter) (12) уделя-

лось особое внимание процессам подъема электролита по поверхности твердых тел, погруженных отчасти в него. Это явление подробно изучил Ханс Эрленмейер (Hans Erlenmeyer) (12). Он пытается придать ему большое значение для объяснения явлений коррозии железа. В статье 1932 г. Эрленмейер пишет:

«Eine unmittelbare morphologische Besonderheit des korrosionsfähigen Eisens gegenüber anderen Metallen scheint mir darin zu liegen, dass sich über jenen Metallen durch die Korrosion eine Oxydschicht ausbildet, die im Stande ist, den darunter liegenden Metallkern vor weiterer Zersetzung zu bewahren (Это положение вполне совпадает с объяснением, даваемым пленочной теорией для значения защитной пассивирующей пленки), während die Rostschicht des Eisens diesem Schutz nicht zu gewähren vermag. Der ganz wesentliche Unterschied, der hierin liegt, kann nur in den verschiedenen morphologischen Beschaffenheit jener Oxydschichten gesucht werden, die sich aus dem Material des Metalles aufbauen, eine Eigenart desselben darstellen».

Я думаю, что явления, изученные Эрленмейером, имеют значение только для динамики процесса коррозии. В самом деле, не будь явления подъема электролитов по поверхности железа, все процессы, сопровождающие коррозию по водяной линии, совершались бы строго по линии — граница электролита и воздуха. Между тем они часто распространяются значительно выше водяной линии. Последнее, конечно, вызвано подъемом электролита по поверхности железа в силу капиллярных свойств.

§ 9. Граница двух несмешивающихся жидкостей. Переходим теперь к изучению коррозии при контакте железа с границей двух несмешивающихся жидкостей ( $L_1$  и  $L_2$ ). Сюда относится нередко наблюдаемое усиление поржавления железа в химических производствах как раз на границе электролита и органических веществ. Сюда же относятся и многие случаи коррозии, наблюдаемые в нефтяном деле.

И в этой области мной намечены методы исследования. Мои личные предварительные опыты 1930 г. с наслоением на электролит органических веществ и с погружением в такие двухслойные жидкости пластинок железа, а также с коррозией при образовании капель воды под слоем органических жидкостей отчасти описаны в статье 1931 г.

Докладах Академии Наук (17).

Бригада научных сотрудников Академии Наук СССР уже приступила к работе по более детальному изучению вопроса о коррозии железа в присутствии электролита и продуктов перегонки нефти. Известно, что эти вопросы имеют громадное производственное значение. По данным американской статистики ежегодно более 10% металлических конструкций на «нефтяных полях» (нефтяных промыслах и заводах) выходит из строя благодаря коррозии. Существует предрасчет, что сами по себе бензин, керосин и нефть уже при низких температурах вызывают коррозию металла. Пленочная теория дает точный ответ. Химически чистый бензин и другие продукты нефтеперегонки не могут вызывать коррозии. Главной причиной коррозии является присутствие влаги, в особенности воды, содержащей растворенные

соли. Возникло также эмпирическое представление о том, что бензин особенно способствует коррозии. Подмечено, что особо быстро корродируют металлические части хранилищ бензина на судах, транспортирующих бензин, при баласте, на обратном пути, из морской воды, между тем те же судовые танки в тех же условиях, но перевозящие нефть, корродируют значительно меньше. Отсюда голый эмпиризм выводит заключение, что бензин способствует коррозии, что не имеет места на самом деле, как показали наши опыты. Чтобы не быть голословным беру выписку из рапорта мне академической бригады, работающей под общей ответственностью инж. А. Н. Стрельникова: «Железные образцы, обработанные бензином и испытанные в растворе хлористого натрия, не дали заметного отклонения от нормальной коррозии в этой среде. Нефть дала явное склонение в пользу защитных свойств по отношению к черному металлу». В результате получается в полной гармонии с фильмовой теорией, что ни бензин, ни нефть, сами по себе при низких температурах металла не корродируют. Вода и другие примеси корродируют металл. Вместо старого эмпирического вывода о том, что бензин вызывает при низких температурах коррозию, получается диалектически правильный вывод, что обработка бензином безразлична и, следовательно, не задерживает энергичной коррозии от баласта морской воды, а обработка нефтью задерживает коррозию. Причиной же коррозии является всегда баласт — морская вода.

Чтобы не быть голословным в подчеркивании того значения, какое имеет граница электролита и органического вещества для интенсивности процессов коррозии, укажу на следующие вновь наблюдаемые мной явления. Согласно опубликованным мной раньше данным (17), по предварительным опытам, казалось, что не появляется очагов ржавления на железе у границы бензина и электролита, если к электролиту прибавить достаточное количество раствора силиката натрия (растворимого стекла, *Liquor natrii silicici*). Однако оказалось, что при очень продолжительном хранении (более шести месяцев) все же на таких границах появляется точечное ржавление (*pitting*). Таким образом выяснилось, что даже в исключительно благоприятных условиях для борьбы с коррозией (прибавка целочного силиката натрия), контакт железа с границей однородности является наиболее опасным в смысле появления коррозии. Причину тому нужно искать все в том же высказанном мною выше положении, что всякое нарушение эквипотенциальности поверхности железа способствует коррозии.

Эквипотенциальность может быть нарушена не только различными примесями к самому железу (случай микроконтакта), не только контактами железа с разными материалами, будь то твердые, будь то жидкие, будь то проводники гальванического тока, или не проводники тока, пылью и т. п., то даже простая механическая обработка нарушает эквипотенциальность поверхности металла.

Фильмовая теория дает ответ на общий вопрос о том: почему же граница однородности, т. е. соприкосновение железа с границей различных фаз вызывает процессы ржавления. Ответ этот сводится к тому,

что все границы однородности при контакте с железом приводят к нарушению эквипотенциальности на его поверхности, а нарушение эквипотенциальности создает благоприятные условия для разрыва первоначальной аморфной пленки на поверхности железа и кристаллизации этой пленки, т. е. к образованию обыкновенной ржавчины (см. подробное объяснение процесса ржавления फिल्मовой теорией в моих статьях 1924, 1925 и 1928 гг., цитированных выше).

Чтобы не быть голословным в этой области, укажу, что не только электрическое состояние, вызываемое контактом тонкой оксидной пленки на поверхности железа с различными материалами, но даже простое механическое состояние поверхности, на которой лежит эта аморфная пленка, определяет число появляющихся кристаллических центров, а следовательно и скорость ее кристаллизации.

Инж. Н. П. Кротовым, по моему предложению, изучена скорость закристаллизования тонких аморфных слоев переохлажденных органических веществ. В его статье, напечатанной в Известиях Академии Наук СССР (1932 г. № 6), описаны случаи, когда аморфная пленка из одного и того же переохлажденного вещества сравнительно долго не кристаллизуется, если она покрывает полированные поверхности металла и та же пленка из того же вещества, при тех же условиях температуры и др., но покрывающая шероховатые поверхности металла, очень скоро закристаллизовывается. Напомню параллелизм этого случая с случаем оксидной аморфной пленки на поверхности железа. Всякое нарушение однородности в пленке способствует ее кристаллизации, т. е. разрушению сплошности и образованию очагов ржавления. Вот почему определяющим моментом в процессе коррозии железа является его контакт с границами однородности, т. е. прежде всего с границами двух фаз, а затем уже и с границами механической сплошности (см. схему классификации процессов коррозии железа).

### Заключение

В моей статье сделаны первые шаги в направлении методологического изучения явлений коррозии. Вместе с тем я нигде не забываю прикладного значения проблемы коррозии железа. Надеюсь, что необходимость такой комбинированной работы следует уже из того, что таким путем уже достигнуты некоторые применимые в производстве результаты: защита слоев нефти поверхности железа до ее соприкосновения с электролитом и защита железа от коррозии при помощи оксидных пленок.

В заключение спрошу: был ли уместен здесь в обстановке горячей производственной работы мой доклад, преследующий одну из задач АН СССР, задачу подведения теоретической базы под производственные процессы?

Здесь на Урале приходится иметь дело по преимуществу с процессом или добычи черного металла или с конструкцией из него всевозможных машин. Казалось бы, что вопросы коррозии железа еще далеки. Однако это только кажущаяся сторона дела. Уже при произ-

**СХЕМА КЛАССИФИКАЦИИ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА**

I. Коррозия при температурах существования жидких слоев электролита	1. Случай микроконтакта (местные токи, одиночные очаги коррозии)			
	2. Случай макроконтакта (нарушение эквипотенциальности поверхности металла, одновременное возникновение многих очагов коррозии)	а. Физико-химические условия контакта железа с границами:	б. Геометрические условия коррозии	α Неравномерное покрытие железа β Трещины между железом и материалом, его покрывающим γ Трещины в материале, покрывающем железо. δ Трещины в самом железе
		$S$ и $G$ { $S$ проводит гальванический ток $S$ не проводит тока $S$ и $L$ { $S$ проводит ток и $S$ не проводит тока $L$ — электролит и $L$ — не электролит $S_1$ и $S_2$ { Оба $S$ проводят ток, или его не проводят Один из $S$ проводит ток, другой не проводит $L$ и $G$ { $L$ — электролит $L$ — не электролит $L_1$ и $L_2$ { $L_1$ и $L_2$ оба электролиты Один из $L$ является электролитом, другой не электролит		
3. Коррозия при реакциях, не зависящих от контакта с другими веществами, кроме вступающих в реакцию (Cl, Br и т. п.)				
II. Коррозия при высоких температурах				

Примечание: S обозначает твердое тело, L обозначает жидкое тело и G обозначает газообразное вещество.

водстве чугуна, железа и стали, как можно заключить из моего доклада, намечается их устойчивость по отношению к коррозии. Чем однороднее и чище материал, тем меньше у него условий для микроконтактов и макроконтатов, тем он будет устойчивее от коррозии. То же самое можно сказать и о производстве машин. Должно по возможности избегать всевозможных излишних контактов железа с другими материалами. В особенности должно избегать того, чтобы железо приходило одновременно в контакт с электролитом и воздухом (явления обрызгивания), а также опыления железа. Колоссальные трудности, которые преодолеваются здесь для борьбы за металл станут менее острыми, если этот металл будет возможно дольше служить. Часто спасение одного килограмма железа от коррозии сохраняет целые тонны железа, так как коррозия в одном месте машины часто выводит из строя большие ее детали и делает их непригодными.

Борьба с коррозией металла — это также борьба за вторую пятилетку, которую взял на себя рабочий класс и инженерно-технический персонал Союза вместе с последовательным фронтом, в котором занимает свой пост и Академия Наук СССР.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. Beck. Die Geschichte des Eisens.
2. Г. Н. Нижегородский. Теория ржавления железа. Изв. Петрогр. политехн. инст., XXIV, 1915, стр. 47.
3. W. Whitney. Journ. of the Americ. Chem. Soc., XXV, p. 394.
4. Вл. Кистяковский. ЖРХО, XXXIII, стр. 600 — 601.
5. Вл. Кистяковский. Электрохимические реакции и электродные потенциалы некоторых металлов. СПб., 1910, Тип. Шредера, стр. 1 — 177. I часть этой докторской диссертации (стр. 1 — 76), см. Изв. СПб. Политехн. инст. 1909 г., X, 463 и XI, 155, выдержки напечатаны в немецкой работе: Wl. Kistiakowsky. Über den Einfluss der Bewegung auf Elektrodepotentiale. *Nernst-Festschrift*. W. Knapp. Hollz., 1912, SS. 215 — 226.
6. Вл. Кистяковский. Коррозия некоторых металлов в связи с их пассивностью. Сообщ. о научно-технич. работах в Республике, 1928, вып. XXIV, стр. 193 — 217.
7. Wl. Kistiakowsky. Über das Rosten des Eisens. *Ztschr. f. Elektroch.*, XXXI, 1925 SS. 625—632.
8. Вл. Кистяковский и И. В. Крогов. Экспериментальная проверка пленочной теории коррозии металлов. ИМЕН АН СССР, 1930, стр. 715 — 729.
9. Вл. Кистяковский. Образование соды при контакте... в связи с процессом ржавления железа. ЖРХО, LVII, 1925, стр. 97 — 107.
10. Вл. Кистяковский. Коррозия металлов. Гос. научно-технич. издат., отд. брош., стр. 1 — 12.
11. G. Tammann. *Kristallisieren und Schmelzen*. Barth. Leipz., 1903.
12. H. Erlenmeyer. *Korrosion und Metallschutz*. 1932, S. 32.
13. E. Liebreich. Die Bedeutung der Wasserstoffaufnahme des Eisens für den Korrosionsvorgang. *Korrosion und Metallschutz*. 1932, S. 1.
14. Mc Kay. *Ind. Eng. Chem.*, 1925, 17, p. 23.
15. U. R. Evans. *The Corrosion of Metals*. London, 2d Edit., 1926.
16. F. Fujihara. Paradoxon of Corrosion. *Journ. of Americ. Electroch. Soc.*, vol. 49., 1926, 17, p. 327.
17. В. А. Кистяковский. ДАН-А, 1931, стр. 241.
18. Wl. Kistiakowsky. *Ztschr. f. Elektroch.*, 1909, S. 9, а также см. цит. 5.
19. First Report of the Corrosion Committee. London, 1931, p. 20.

Цена 35 коп.

BIBLIOTEKA GŁÓWNA  
Politechniki Śląskiej

21029