

УДК 620.193

КОРРОЗИОННОЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦИРКОНИЯ В ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРОВОДОРОДА

© О.А. Шенна, Л.Е. Цыганкова, Е.К. Оше

Sheina O.A., Tsygankova L.E., Oshe E.K. Zirconium corrosion and electrochemical behaviour in hydrochloric ethanol solutions. Zirconium corrosion proceeds with hydrogen evolution in the hydrochloric ethanol solutions. Water adding to the HCl ethanol solutions activates the metal when $C_{H_2O} = 1-7$ mas.% and slows it down under increased concentrations. Zirconium corrosion and electrochemical behaviour is determined in the presence of the surface oxide film.

ВВЕДЕНИЕ

Многие электрохимические реакции, особенно с участием органических соединений, требуют проведения в неводных средах [1]. В связи с этим важное значение приобретает знание коррозионной стойкости конструкционных материалов, используемых в агрессивных средах химической технологии. О возможности ионизации циркония при небольшой анодной поляризации в неводных растворах имеются лишь ограниченные сведения [2–12]. В [3, 5] отмечено, что в безводных метанольных и этанольных растворах HCl цирконий не пассивируется, а скорость его анодного растворения не зависит от концентрации хлороводорода. Согласно [2, 6, 7], активации поверхности и саморастворения циркония в водных и водно-спиртовых растворах HCl без глубокой анодной поляризации не происходит, а в безводных спиртовых средах имеет место его растворение с водородной деполаризацией при кинетическом контроле.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Целью настоящего исследования является изучение роли воды в специфике коррозии циркония в водно-этанольных растворах хлороводорода.

Исходным материалом служил неотожженный прутки иодида циркония (чистоты 99,98 %), переплавленного электродуговой методкой в среде неона на медном охлажденном поддоне. Для изготовления рабочего электрода из прутка вытачивали цилиндр диаметром 10 мм, который запрессовывали в обойму из фторопласта.

Этанол, применявшийся в работе, был очищен от примесей длительным кипячением над свежепрокаленным оксидом кальция и последующей фракционированной перегонкой. Остаточное содержание воды в спирте после осушки, определенное методом Фишера в соответствии с ГОСТ 14870-77, составляло 0,7–1 %. Такой спирт в дальнейшем именуется условно безводным (у. б.).

Растворы хлороводорода готовили насыщением растворителя осушенным газообразным HCl с последующим разбавлением до заданной концентрации (0,5–3 моль/л).

Потенциостатические измерения (потенциостат П-5827М) проводились в трехэлектродной ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Электрод сравнения – насыщенный водный хлоридсеребряный. Вспомогательный электрод – платиновый.

Для определения скорости саморастворения циркония в спиртовых растворах HCl был использован водородный коррозиметр, конструкция которого давала возможность измерять её как по объему выделившегося водорода, так и по убыли массы образца.

Состояние поверхности циркония в растворе исследовали методом фотоэлектрической поляризации (ФЭП) [24]. Измерения ФЭП проведены на частоте прерывания света 2 Гц при длительности импульса УФ-света $t_c = 2 \cdot 10^{-2}$ с и соотношении $t_c / RC = 1,2 \cdot 10^{-2}$, где RC – постоянная времени фотоэлектрической цепи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Если в водном растворе HCl цирконий находится в пассивном состоянии, то в безводных этанольных растворах хлороводорода по истечении некоторого периода времени (длительность которого увеличивается с уменьшением C_{HCl}) происходит активация этого металла и начинается его саморастворение с водородной деполаризацией. В 0,5 М растворе HCl металл активировался за 12 часов, в 1 М HCl – за 1,5 часа. Увеличение концентрации хлороводорода до 3 М приводит практически к исчезновению инкубационного периода: водород начинает выделяться в момент погружения электрода. Таким образом, активация металла при уменьшении концентрации HCl в этаноле замедляется. Однако рост C_{HCl} от 0,5 до 3 моль/л вызывает незначительный подъем скорости коррозии. На поверхности электродов образуется черный налет, который в [6] идентифицирован как гидрид циркония, а в [5] и [7], со ссылкой на [3, 13] и собственные исследования, – как

тонкодисперсные кристаллы металлического циркония.

Зависимость скорости коррозии от концентрации воды в 3 М этанольных растворах хлороводорода носит экстремальный характер (рис. 1) с максимумом при $C_{H_2O} = 3\%$. Дальнейший рост C_{H_2O} вызывает резкий спад коррозионных потерь, которые остаются ничтожными вплоть до чисто водного раствора HCl (20 °С). Подобная картина наблюдается и при $C_{HCl} = 1$ моль/л.

Известно, что вода является эффективным пассиватором в кислых спиртовых средах для таких металлов, как Ti и Cr [14–16]. Как следует из рис. 1, замедляющее действие воды на коррозию циркония в 3 М этанольных растворах HCl при 20 °С имеет место в интервале ее концентраций 10–100 %. О том, что цирконий находится в пассивном состоянии в этих растворах свидетельствуют и его компромиссные потенциалы, значительно более положительные, чем в растворах с малыми добавками воды. Таким образом, вода в концентрации до 7 % выступает в качестве активатора растворения металла. Малые добавки этанола к чисто водному раствору 3 М HCl не оказывают влияния на коррозионное поведение циркония при 20 °С, однако при 60 °С вызывают уменьшение K в 2 раза и небольшой сдвиг (~20 мВ) стационарного потенциала в отрицательную область (рис. 1). Дальнейшее увеличение концентрации спирта смещает $E_{кор}$ в положительную сторону, и наибольшее значение достигается в растворителе с 20 % спирта, при этом на поверхности электрода наблюдаются питтинги, что свидетельствует о коррозии в пассивном состоянии. Далее при переходе к чисто спиртовой среде потенциал постепенно разблагораживается. Характер изменения скорости коррозии как функции C_{H_2O} аналогичен таковому при 20 °С, возросла лишь абсолютная величина. Кроме того, при 60 °С менее ярко выражено активирующее действие малых добавок воды, что, очевидно, обусловлено большим вкладом термической активации.

Компромиссные потенциалы циркония при 20 °С уменьшаются во времени в растворах, содержащих малые добавки воды (0,8–3 %), что подтверждает активирующее действие воды, и увеличиваются при больших C_{H_2O} (рис. 2). В принципе, можно говорить о трех концентрационных интервалах воды в смешанном растворителе, в которых влияние водной составляющей на $E_{кор}$ существенно различается.

а) Малые добавки H_2O (0,8–3 %). $E_{кор}$ уменьшается во времени.

б) 10–20 мас.% H_2O , когда $E_{кор}$ наиболее интенсивно смещается в положительную сторону. Его сдвиг за 3 часа достигает ~300 мВ, но при этом не устанавливается стационарное состояние.

в) 50–100 мас.% H_2O . Здесь $E_{кор}$ увеличивается в течение первого часа на 150–170 мВ, практически достигая стационарного значения, которое закономерно увеличивается с ростом C_{H_2O} .

Некоторое промежуточное положение занимает растворитель с 7 мас.% воды, где $E_{кор}$ изменяется незначительно и быстро принимает стационарное значение,

наиболее отрицательное по сравнению с остальными растворами.

При 60 °С в растворах HCl с 0,8 % воды потенциалы во времени смещаются в положительную сторону, в отличие от результатов, наблюдаемых при 20 °С, особенно сильно при $C_{HCl} = 3$ моль/л (таблица 1). Это может быть связано с интенсивным взаимодействием HCl с C_2H_5OH [17, 18] при повышенной температуре с образованием H_2O , концентрация которой увеличивается до 4,3 мас.%. При малых C_{HCl} повышенная температура, очевидно, способствует проявлению пассивирующих свойств воды в малых количествах, в противоположность её влиянию при 20 °С. Вообще, эти данные можно объяснить с различных точек зрения:

1) С ростом C_{HCl} резко возрастает равновесная C_{H_2O} в смешанном растворителе за счет взаимодействия HCl и C_2H_5OH и существенно понижается время достижения равновесия. Это приводит к появлению значительных концентраций воды в растворителе и проявлению её пассивирующего действия.

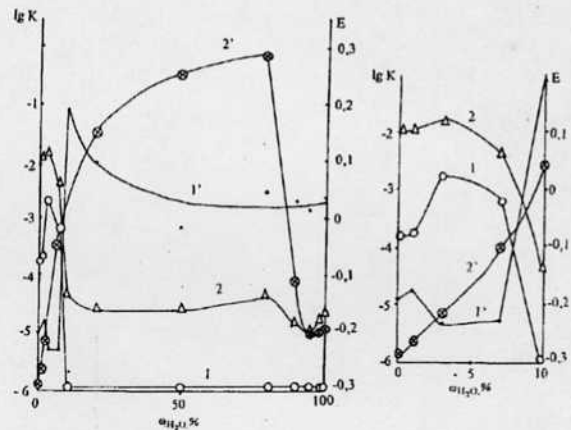


Рис. 1. Зависимость скорости коррозии K (г/см²·ч) (1, 2) и потенциала E (В) (1', 2') от концентрации воды ω (%) в 3 М этанольных растворах HCl при 20 (1, 1') и 60 °С (2, 2'). Продолжительность испытаний при 20 °С – 4 ч, при 60 °С – 1 ч

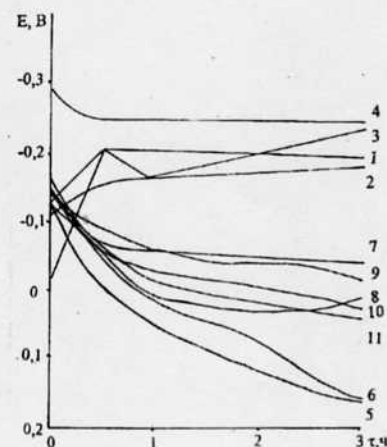


Рис. 2. Изменение потенциалов E (В) Zr во времени τ (ч) в этанольных растворах 3 М HCl с добавками воды, масс %: 1 – 0,8, 2 – 1,1, 3 – 3, 4 – 7, 5 – 10, 6 – 20, 7 – 50, 8 – 90, 9 – 95, 10 – 99, 11 – 100

Таблица 1

Влияние концентрации HCl в этанольных растворах (0,8 % H₂O) на изменение коррозионного потенциала Zr (E, В) во времени при 60 °С

τ, час СНСl, моль/л	В момент погружения	0,5	1	2	3	Примечание
0,1	-0,25	+0,18	+0,21	+0,215	+0,215	
0,5	-0,22	+0,24	+0,28	+0,285	+0,285	
1	-0,26	-0,065	-0,045	-0,025	+0,018	Питтинг
3	-0,28	-0,205	+0,08	+0,425	+0,485	Язвы

2) Возможно и иное объяснение, связанное с тем, что с повышением температуры, очевидно, меняется соотношение в адсорбционной способности воды и СГ-ионов, оказывающих активирующее действие. На активных центрах с определенной ΔH_{адс} СГ-ионы вытесняются молекулами H₂O, что также приводит к пассивации Zr. Подобная картина возможна, прежде всего, в том случае, если СГ-ионы и H₂O способны адсорбироваться на центрах с близкой энергетической активностью и $\theta_{\text{СГ}} + \theta_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const} < 1$. Тогда рост $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ ведет к снижению $\theta_{\text{СГ}}$ и пассивации Zr.

3) Нельзя исключить того факта, что присутствие СГ-ионов на определенных активных центрах способствует адсорбции воды, т. е. может наблюдаться некоторый мостиковый эффект, широко известный по усилению действия ингибиторов коррозии на Fe в присутствии Г-ионов. В этом случае рост C_{СГ} с ростом C_{НСl} опосредованно способствует адсорбции H₂O, что приводит к углублению пассивации Zr.

Этот эффект может изменяться с температурой.

В связи с тем, что в качестве электрода сравнения использован водный хлоридсеребряный полуэлемент, на границе водного раствора и богатых этанолом сред возникает жидкостной потенциал E_ж, который необходимо учитывать при интерпретации изменения потенциалов с составом растворителя. Оценка E_ж проведена в соответствии с данными [19] и на рисунках приведены исправленные значения E.

Наклон анодной ветви активного растворения циркония при 20 °С в 0,5–3 М этанольных растворах HCl с 0,8 % воды близок к 0,055 В (рис. 3). Все измерения проводились после предварительной катодной поляризации электрода при E = -1 В в течение 10 минут и последующей выдержки 5 мин. до начала анодной поляризации. Расположение поляризационной кривой (ПК) в 3 М HCl в области более положительных потенциалов, чем ПК в 1 М HCl, обусловлено, видимо, образованием дополнительного количества воды по сравнению с исходным, вследствие реакции HCl с C₂H₅ОН, протекающей в этом растворе более интенсивно (~4 %), что приводит к обогащению потенциала (рис. 1). При уменьшении C_{НСl} до 0,1 М на АПК не удается наблюдать линейного тафелевского участка, а E_{кор.} смещен на 150–170 мВ в положительном направлении. В таблице 2 приведены скорости коррозии циркония в вышеупомянутых растворах, измеренные гравиметрическим, волюмометрическим методами и

на основе поляризационных кривых, пересчитанные на электрические единицы.

Удовлетворительное совпадение значений скорости коррозии, измеренных по потерям массы образцов и объему выделившегося водорода, свидетельствует о том, что переход в раствор 1 моля циркония сопровождается выделением 2 молей газообразного водорода. Скорость электрохимической коррозии оказалась почти на порядок меньше соответствующей величины, измеренной гравиметрически. Это может быть связано с дезинтеграцией металла [3] в процессе коррозии либо переходом в раствор низковалентных частиц [10], либо параллельно протекающим процессом растворения металла по химическому механизму [7]. В пользу последнего свидетельствуют данные о независимости скорости ионизации Zr от потенциала (рис. 4) в неглубокой анодной и катодной областях (E_{кор.} ± 50 мВ). При большем сдвиге потенциала от E_{кор.} в условиях анодной поляризации гравиметрически определенные скорости ионизации циркония практически совпадают с анодной кривой. В катодной области наблюдается снижение скорости растворения по мере уменьшения потенциала, но, тем не менее, она остается на два порядка выше, чем величина, соответствующая экстраполяции анодной кривой в область катодных потенциалов.

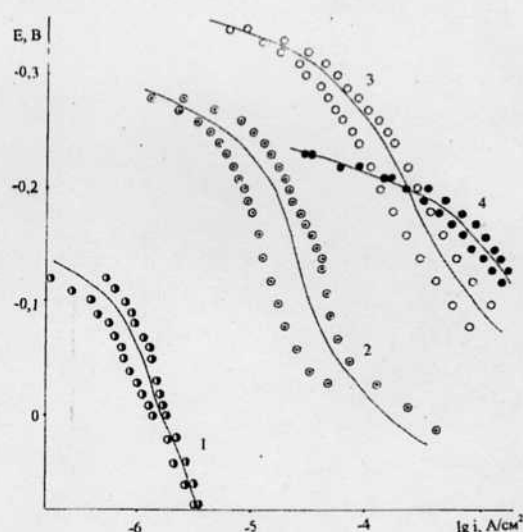


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые (АПК), снятые на цирконии в этанольных растворах хлороводорода. Предварительная катодная поляризация электрода при E = 1,2 В – 10 мин., последующая выдержка до начала анодной поляризации – 5 мин.. C_{НСl}, моль/л: 1 – 0,1, 2 – 0,5, 3 – 1, 4 – 3. 20 °С

Таблица 2

Скорость коррозии (A/cm²) йодидного циркония в 1 и 3 М этанольных растворах хлористого водорода, измеренная разными методами. 20 °С

Метод измерения \ СНСl	СНСl		
	0,5 М	1 М	3 М
Гравиметрический	0,728	1,470	1,810
Волюмометрический	0,575	1,038	1,530
Поляризационный	0,014	0,063	0,288

Введение в 3 М раствор HCl больших добавок воды резко изменяет поведение циркония. При анодной поляризации в исследуемой области потенциалов цирконий находится в пассивном состоянии (рис. 5), подтверждая результаты коррозионных испытаний.

Определение порядка реакции анодной ионизации циркония по H⁺-ионам при 20° и 60 °С проводилось в растворах x М HCl + $(j - x)$ М LiCl с ионной силой j , равной 3. Анодные поляризационные кривые (АПК), снятые с выдержкой 30 с при каждом заданном потенциале после 10 минутной предварительной катодной поляризации в растворе, характеризуются относительно короткими линейными участками с V_a , близким 60 мВ. По-видимому, псевдоактивное анодное растворение циркония не зависит от концентрации H⁺, как и скорость общей коррозии, поскольку порядок по ионам водорода равен 0 (рис. 6).

Порядок анодной реакции по Cl⁻-ионам определяли в хлоридно-перхлоратных электролитах состава 0,5 М HCl + x М LiCl + $(0,5 - x)$ М LiClO₄ при 20°С и 60°С. Кинетические параметры АПК приведены в таблице 3.

Таблица 3

Тафелевские наклоны АПК и порядок реакции анодной ионизации циркония по ионам Cl⁻ в этанольных (0,8 % H₂O) растворах хлороводорода. числитель – 20 °С, знаменатель – 60 °С

Состав электролита	V_a , мВ	Порядок по Cl ⁻ -ионам
0,5 М HCl + x М LiCl + $(0,5 - x)$ М LiClO ₄	60	$\frac{8}{-4}$

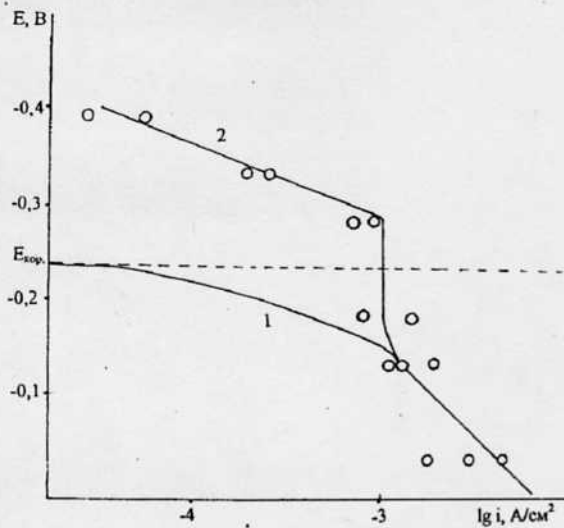


Рис. 4. АПК (1) и зависимость гравиметрически определенной скорости коррозии циркония от потенциала (2) в 3 М у.б. этанольных растворах HCl. 20 °С

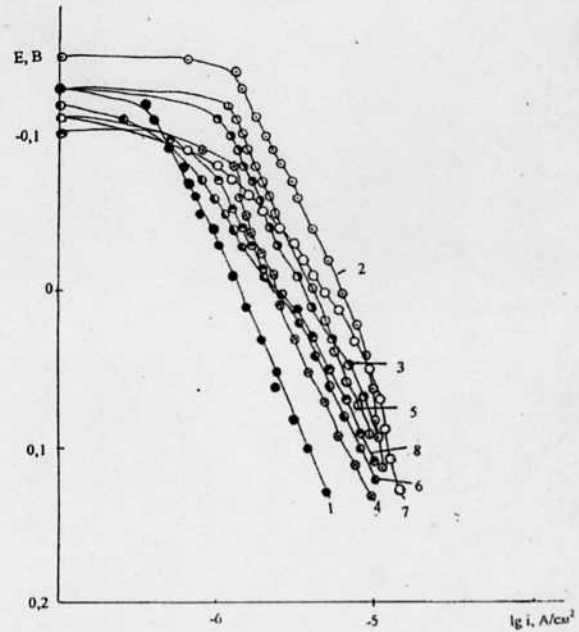


Рис. 5. АПК на Zr в 3 М этанольных растворах HCl с добавкой воды, масс.%, при 20 °С: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 50, 4 – 80, 5 – 90, 6 – 95, 7 – 99, 8 – 100

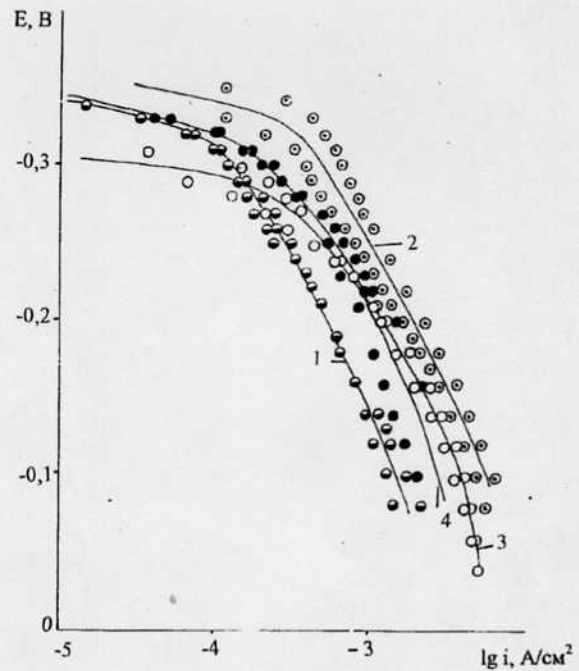


Рис. 6. АПК на цирконии в кислых хлоридных растворах этанола (у.б.) состава x М HCl + $(j - x)$ М LiCl с ионной силой j , равной 3. 20 °С. C_{HCl} , моль/л: 1 – 1,5; 2 – 2; 3 – 2,5; 4 – 2,9

Таблица 4

Влияние добавок перхлорат-ионов на скорость коррозии ($\text{г/м}^2\text{ч}$) циркония в 3 М этанольных (1 % воды) растворах HCl

Температура	CLiClO ₄ , моль/л	Без добавок	0,05	0,5
	20		18,45	75,56
60		124,2	186,3	71,83

Порядок по Cl⁻-иону положителен при 20 °С, но характеризуется большим значением. Подобные экспериментальные факты наблюдались другими исследователями при анодной ионизации ряда металлов. В частности, сообщается порядок анодного растворения цинка по хлорид-ионам в хлоридных водно-диметилацетамидных растворах, равный 6, что связывают с образованием промежуточного адсорбционного комплекса (ПАК) [20].

По-видимому, и в данном случае образуется ПАК типа $[\text{ZrCl}_8]^{8-}(\text{ROH})_k$, что удовлетворительно коррелирует с образованием стабильных комплексов циркония подобного состава, существующих в объеме раствора [21]. С повышением температуры до 60 °С, очевидно, наблюдается изменение координационного числа ПАК ($[\text{ZrCl}_4]^{4+}(\text{ROH})_n$) и отрицательный порядок по Cl⁻ (-4), который можно объяснить относительным упрочнением связи ПАК с поверхностью металла и ослаблением с объемом раствора. Таким образом, в данном случае ПАК выступает в качестве ингибитора ионизации циркония.

Нужно отметить, что стационарные потенциалы циркония в хлоридно-перхлоратных растворах при 20 °С близки к 0, а при 60 °С смещены в область положительных значений, т. е. это другая область по сравнению с той, где определялся n_{H^+} .

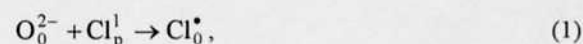
Ранее [22] наблюдалось некоторое замедление скорости коррозии циркония в кислых этиленгликолевых средах в присутствии перхлората лития при 80 °С. В этанольных 3 М растворах хлороводорода 0,05 М добавка LiClO₄ ускоряет растворение металла, но с увеличением концентрации перхлорат-ионов в 10 раз скорость коррозии снижается в 2,5 раза (таблица 4).

Очевидно, поверхностно-активные свойства ClO₄⁻-иона существенно зависят от потенциала (заряда поверхности) металла. В области потенциалов саморастворения введение ClO₄⁻ приводит к стимулированию коррозии Zr. При возрастании положительного заряда поверхности металла в значительной мере сказывается его пассивирующая способность. Нам не удалось найти других объяснений этого экспериментального факта. Пассивирующее действие перхлорат-иона наблюдалось в [23] на титане при его анодной поляризации.

Полученные данные свидетельствуют о том, что изменение $S_{\text{H}_2\text{O}}$ в смешанном растворителе, S_{HCl} в растворе, повышение температуры приводят к существенным изменениям состояния поверхности металла и существующего на ней поверхностного оксида, во мно-

гом определяющего коррозионное и электрохимическое поведение Zr. В связи с этим методом фотоэлектрической поляризации *in situ* проведены исследования изменений, происходящих в поверхностном оксиде.

Как отмечалось ранее [22], в чистой воде на Zr зафиксирована ЭДС ФЭП отрицательного знака (100 мкВ). В соответствии с [24, 25] можно сделать вывод, что в чистой воде на поверхности циркония, выдержанного на воздухе при комнатной температуре, присутствует оксид с недостатком кислорода состава ZrO_{2-x}, где $1 > x > 0$. Добавление в чистую воду 1 М HCl в у.б. этаноле приводит к быстрому (~1 мин.) изменению знака ЭДС ФЭП на противоположный. Согласно [24, 25], это указывает на то, что ионы хлора взаимодействуют с нестехиометрическим диоксидом циркония по механизму изоморфного замещения, вытесняя кислород в его регулярной позиции по реакции:



где Cl₀^{*} – ион хлора в позиции замещения с положительным эффективным зарядом.

Появление в кислородной подрешетке оксида центров с эффективным положительным зарядом – центров рекомбинации основных неравновесных носителей заряда – электронов, приводит к снижению отрицательной ЭДС ФЭП и инверсии знака.

Уменьшение возникшей положительной ЭДС ФЭП, которое наблюдается в течение 1,5 часов, может быть связано с изменением нестехиометрии оксида в результате окисления циркония, сопровождающегося ростом концентрации кислородных вакансий на внутренней границе металл-оксид по реакции:



где Zr_M^x – атом циркония в металлической матрице;

Zr₀^x – атом циркония в металлической подрешетке оксида в регулярной позиции; V₀²⁺ – вакансия в кислородной подрешетке; e⁻ – квазисвободный электрон, локализованный вблизи кислородной вакансии с образованием F-центров (центров окрашивания) или ионов Zr³⁺ в результате реакции Zr⁴⁺ + e⁻ → Zr³⁺, электрически нейтрализующий кислородную вакансию.

Окисление с переходом атомов циркония из металлической матрицы в оксид на внутренней границе металл – оксид (реакция (2)) происходит на начальных стадиях окисления циркония [26].

Нейтральные кислородные вакансии являются центрами рекомбинации неравновесных дырок. Увеличение их концентрации по реакции (2) приводит к снижению положительной ЭДС ФЭП. С дальнейшим увеличением времени выдержки можно ожидать повторной инверсии знака ЭДС ФЭП. Это произойдет, когда скорость рекомбинации дырок на нейтральных кислородных вакансиях, концентрация которых возрастает в результате реакции (2), превысит скорость рекомбинации электронов на центрах Cl₀^{*} и, соответственно, время жизни дырок окажется меньше времени жизни

электронов. Это способствует ионизации циркония по вакансионному механизму.

Таким образом, исследована роль воды в специфике коррозии циркония в водно-этанольных растворах хлороводорода. В у.б. этанольных растворах HCl металл активируется, и происходит его саморастворение с водородной деполяризацией. Вода в концентрации до 7 масс.% выступает в качестве активатора саморастворения циркония в данных средах, дальнейший рост ее концентрации вызывает пассивацию металла. Изменение CH_2O в смешанном растворителе, концентрации хлороводорода в растворе и повышение температуры приводят к изменениям состояния поверхности металла и существующего на ней поверхностного оксида, определяющего коррозионное и электрохимическое поведение Zr.

ЛИТЕРАТУРА

1. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии. М.: Мир, 1991. С. 763.
2. Амдаев О., Никитин К.Н. Анодное растворение циркония в спирто-водных растворах HCl // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. ДИ Менделеева. 1974. Вып. 81. С. 31-33.
3. Aylward J.R., Whitener. // J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. № 2. P. 87.
4. Johnson A.J., Shreir L.L. // Corr. Sci. 1965. V. 5. P. 268.
5. Никитин К.Н., Амдаев О. Анодное растворение циркония в спиртовых растворах хлористого водорода // Защита металлов. 1976. Т. 12. № 3. С. 300-302.
6. Кащеева Т.П., Дубихина В.С., Гадасина Л.Ю. Поведение циркония в этанольно-водных растворах хлористого водорода // Защита металлов. 1976. Т. 12. № 6. С. 681-683.
7. Атанасянц А.Г., Никитин К.Н. Активация и пассивация при электрохимической обработке циркония в водных и неводных растворах хлоридов // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 9. С. 1049-1056.
8. Яхваров Г.И. Особенности электрохимического поведения циркония в водных и этиленгликолевых растворах некоторых солей // Защита металлов. 1978. Т. 14. № 3. С. 333-334.
9. Амдаев О., Никитин К.Н. Пассивация циркония при анодном растворении в кислых спиртовых растворах хлоридов. М., 1975. 9 с. Рукопись деп. в ВИНТИ 09.06.75. № 1626-75.
10. Харитонов Ю.Я., Никитин К.Н., Гасанов Т.А. Образование частиц промежуточной валентности при анодном растворении в ацетонитриле // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 2. С. 263-264.
11. Гершанова И.М. и др. Анодное поведение циркония в хлоридсодержащих растворах на основе диметилформамида и диметилсульфоксида. Ростов н/Д., 1979. С. 7. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ 01.06.79. № 2737-79.
12. Иващенко О.А. Анодное поведение никеля, железа и циркония в хлоридсодержащих электролитах на основе апротонных растворителей: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Ростов н/Д., 1980. 22 с.
13. Колотыркин Я.М., Флорианович Г.М. // Итоги науки. Электрохимия. М.: ВИНТИ, 1971. Т. 7. С. 6.
14. Колотыркин Я.М., Косый Г.Г. // Защита металлов. 1965. Т. 1. № 3. С. 272-276.
15. Косый Г.Г., Соколова Л.А., Колотыркин Я.М. // Разработка мер защиты металлов от коррозии. Ростов н/Д., 1973. С. 96-97.
16. Мецнерякова И.Д., Кащеева Т.П., Рутковский М.Л. // Защита металлов. 1970. Т. 6. № 3. С. 286-289.
17. Видорович В.И., Горелкин И.И. Взаимодействие хлористого водорода с некоторыми одноатомными спиртами // ЖПХ. 1973. Т. 46. № 5. С. 1083-1086.
18. Видорович В.И., Жуков В.А. О взаимодействии хлористого водорода с метанолом, этанолом и н-пропанолом // ЖФХ. 1974. Т. 48. № 3. С. 578-581.
19. Рыбкин Ю.Ф., Середенко Т.Н. Внетермодинамическое допущение постоянства поверхностного потенциала. Эффект среды водородных ионов при переходе от воды к смесям этанол-вода // Электрохимия. 1974. Т. 10. № 7. С. 1141-1144.
20. Птицын М.В., Зелин Г.С., Тихонов К.И. // Электрохимия. 1977. Т. 13. № 9. С. 1340.
21. Блюменталь У.Б. Химия циркония. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 341 с.
22. Ивлева О.А., Цыганкова Л.Е., Оше Е.К. Влияние добавок пассиваторов на коррозию циркония в этиленгликолевых кислых хлоридно-фторидных растворах // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2001. Т. 44. № 6. С. 65-70.
23. Цыганкова Л.Е., Видорович В.И., Оше Е.К. Пассивация титана перхлорат-ионами в этиленгликолевых и этанольных растворах HCl // ЖПХ. 1988. № 5. С. 1001-1006.
24. Оше Е.К., Розенфельд И.Л. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. 1978. Т. 7. С. 111.
25. Oshe E.K. // Soviet Sci. Rev., Chem. Rev. 1987. V. 8. P. 219.
26. Войтович Р.Ф. Окисление циркония и его сплавов. Киев, 1989. С. 73.

Поступила в редакцию 6 августа 2002 г.