

## О НОВОМ СПОСОБЕ ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

<sup>1</sup>В.П. Косов, <sup>1</sup>Т.С. Косова, <sup>1</sup>А.С. Матюшенский, <sup>2</sup>П.Н. Стойчев, <sup>3</sup>В.В. Клаузер

1 - Экспериментальная творческая мастерская, Кишинев, 2 - Технический Университет Молдовы,

3 - Международная Академия Экологии, Германское отделение

### ВВЕДЕНИЕ

В свете современных представлений коррозия металлических конструкций в реальных условиях является сложным электрохимическим процессом. Скорость коррозии в большой степени зависит от химического состава металла и степени воздействия на него окружающей среды, от величины остаточных внутренних напряжений в металле, от дефектов строения структуры (плотности дислокаций, вакансий, диполей, спиралей роста), наличия разнородных примесей, особенно по границам блоков и зерен. Как известно, при упруго-пластической деформации металла во время его термообработки образующиеся вакансии и дислокации распределяются по объему неравномерно, в процессе коррозии может происходить их аннигиляция или переход в новое положение с образованием новых активных центров растворения, приводящих к росту скорости локального коррозионного разрушения этих участков поверхности металла. Существующие анодная и катодная защиты при теоретически рассчитанной величине защитного потенциала иногда приводят не к предотвращению, а к усугублению коррозионного разрушения металлов [1, с. 43], так как реальные величины защитных потенциалов иногда значительно отличаются от теоретических значений.

Это различие, вероятно, является одной из причин того, что применяемые в настоящее время электрохимические способы не всегда позволяют достичь эффективной защиты. Так степень катодной защиты, например, углеродистой стали в 40% водном растворе серной кислоты на практике не превышает 52% [1, с. 59].

Таким образом, для повышения степени защиты металлов от коррозии первоочередной задачей исследования явилась теоретическая оценка уровня влияния параметров, в общем случае, разнополярного периодического тока на

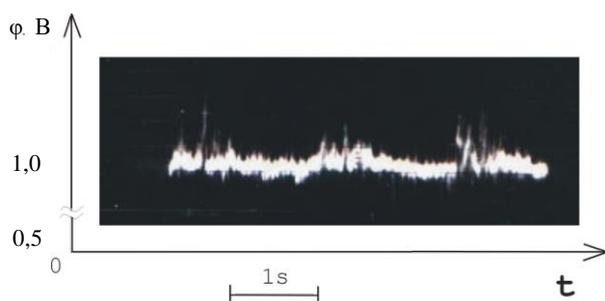
изменение состояния поверхности твердого металла, находящегося в контакте с электролитом.

### 1. АНАЛИЗ СОСТОЯНИЯ ОБЪЕКТА

Металлоконструкции, эксплуатируемые в большинстве случаев, в загрязненных жидких агрессивных средах или грунтах, часто подвержены одновременному воздействию кочующих внутренних гальванических токов; внешних постоянных блуждающих токов; переменных блуждающих токов промышленной частоты; высокочастотных блуждающих токов излучающих систем и их четных и нечетных гармоник; пульсирующих токов различных величин, частот и направлений. Предварительные теоретические исследования и практические результаты показали, что при сложении таких токов их результирующее мгновенное значение с течением времени изменяется по сложной зависимости, оказывая соответствующее поляризующее воздействие на металл. При этом потенциал металла, находящегося в контакте с электролитом, изменяется во времени так же по сложному закону (рис. 1).

Разрушающее воздействие на реальную систему «металл-электролит» сложных токов вызывает необходимость более глубокого изучения процесса рекристаллизации металлов под влиянием налагаемых суммарных токов, с целью получения дополнительных сведений по этой проблеме.

Общеизвестно, что когда ион выходит из металла, то он отнимает у металла свой положительный заряд, в результате металлу сообщается дополнительный отрицательный заряд, величина которого равна заряду иона, при этом происходит перепад электрического потенциала и совершается работа по уравниванию зарядов.



**Рисунок 1.** Изменение во времени потенциала трубы из стали марки Ст. 3 относительно медно-сульфатного электрода сравнения при наличии в грунте переменных блуждающих токов (время экспозиции электронной осциллограммы – 5 с).

Часть вышедших из металлов ионов может притягиваться отрицательно заряженным металлом и образовывать двойной электрический слой. Электрическое поле при этом может стать тормозящим для положительных ионов. Для преодоления противодействия таких сил (за счет наложения внешнего электрического поля) должна совершиться работа внешнего поля [2].

Как известно, поверхностная энергия реального твердого металла при этом является одним из факторов, обуславливающих дополнительное сопротивление переходу ионов в раствор за счет взаимодействия с растворителем, т.е. растворению его поверхности (или окислению), а, следовательно, и отклонению, в сравнении с расчетными данными, уровня подводимой энергии разрушения.

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Теоретические исследования показали, что работа электрического поля по поддержанию устойчивого равновесия системы кристалл-электролит может быть представлена в виде следующей зависимости:

$$E_p = z \cdot F \cdot \varphi_{\varepsilon=0} = \frac{2G_i \cdot \nu\mu}{h_i} \quad (1)$$

где  $E_p$  – работа электрического поля по сохранению равновесного кристалла ( $\gamma$ -ион);

$z$  – валентность иона;

$F$  – число Фарадея;

$\varphi_{\varepsilon=0}$  – потенциал незаряженной поверхности грани кристалла, контактирующей с электролитом;

$G_i$  – коэффициент поверхностного натяжения грани кристалла;

$\nu\mu$  – молярный объем;

$h_i$  – расстояние от внутренней точки равновесного кристалла до грани с поверхностным натяжением  $G_i$  при условии  $G_i/h_i = \text{const}$  (по Г.Г. Вульффу);

$i$  – условный индекс грани кристалла.

Как следует из [2], величина работы поля зависит от ориентации граней кристалла. Соответственно этому, и величина  $\varphi_{\varepsilon=0}$  также зависит от кристаллографической ориентации металла [3] при прочих равных условиях.

Принято считать, что при потенциале незаряженной поверхности в чистом электролите д.э.с. образуется в основном за счет адсорбции нейтральных молекул, ориентации диполей в металле и растворе под воздействием электростатических сил [4]. Согласно закону электронейтральности, около границы раздела фаз заряд поверхности металла должен быть равен заряду электролита, следовательно, в этих условиях общий заряд системы равен нулю. Такое состояние системы металл-электролит предложено называть динамическим равновесием, так как при этом отсутствует ионный переход через границу раздела фаз [5, 6]. Согласно закону электронейтральности свободные или избыточные носители зарядов вблизи поверхности металла при этом отсутствуют - и фарадеевский ток практически должен стремиться к нулю. В связи с отсутствием переноса заряженных частиц через границу раздела фаз, электрод в этих условиях по своему поведению приближается к идеально поляризуемому.

Для возникновения процесса электрохимического растворения грани кристалла, работа внешнего, например, переменного блуждающего тока ( $W$ ), затрачиваемая на отклонение системы от рассматриваемого равновесного состояния, характеризуемого энергией  $E_p$ , должна ее превышать на некоторую величину  $A$  ( $\gamma$ -ион), определяемую уровнем энергетического барьера для данной частицы, т.е. в первом приближении отвечать соотношению:

$$W = E_p + A \quad (2)$$

В общем случае, разложив функции изменения налагаемого периодического тока с обратным импульсом и соответствующего напряжения в ряды Фурье, после определенных преобразований, получим следующую зависимость:

$$A(z - u_{он}) = z \cdot F \left[ (\varphi_c^p - \varphi_c^o) + \varphi \varepsilon \cdot I_3 \cdot \cos \varphi / (I_c^p - I_c^o) \right] \quad (3)$$

где  $\varphi_c^p - \varphi_c^o = \Delta\varphi_c$  - разность средних за период значений фазовых поляризации в катодной и анодной областях, отсчитанных относительно потенциала незаряженной поверхности грани кристалла в данной среде, т.е. постоянная составляющая ряда Фурье;

$\varphi_c \cdot I_3 \cdot \cos \varphi$  - эквивалентное значение суммы произведений действующих значений высших гармоник поляризации и тока на среднее значение косинуса угла сдвига фаз ( $\varphi$ );

$I_c^p - I_c^o$  - постоянная составляющая тока, равная разности средних за период значений прямого ( $I_c^p$ ) и обратного ( $I_c^o$ ) токов.

Анализ составляющих уравнения (3) показывает, что разность

$$z \cdot F \cdot (\varphi_c^p - \varphi_c^o) = z \cdot F \cdot \Delta\varphi_c.$$

При учете фарадеевского выпрямления в течение каждого периода потенциала или тока возможны следующие процессы:

при  $\Delta\varphi_c > 0$  - будет преобладать результирующий катодный процесс;

если  $\Delta\varphi_c < 0$  - будет преобладать результирующий анодный процесс;

когда  $\Delta\varphi_c = 0$  - наступает динамическое равновесие системы, так как в любой момент имеет место равенство  $|\varphi_c^p| = |\varphi_c^o|$ , которое справедливо при отсутствии результирующего переноса заряженных частиц (даже при наличии искажений у поляризационных кривых).

Выражение  $z \cdot F \cdot \varphi_c \cdot I_3 \cdot \cos \varphi / (I_c^p - I_c^o)$  при  $|I_c^p| \rightarrow |I_c^o|$  характеризуется тем, что в таких условиях не преобладает ни катодный, ни анодный процесс и возрастает энергия высших гармоник, которая может затрачиваться на нагрев и перемешивание электролитов в системе металл-электролит (активная составляющая) и перезарядку емкости двойного электрического слоя (диффузионная реактивная составляющая) в течение каждого периода, не внося вклада в массоперенос.

В общем случае, при отсутствии симметрии у поляризующего тока относительно нулевого уровня, поляризация металла должна вызывать появление и исчезновение вакансий и других дефектов, хаотичное изменение положения центров активного растворения в течение каждого периода тока. Результат этих процессов определяется среднестатистическим значением флуктуаций токов при смене двух противоположных последовательных процессов, протекающих в течение конечного промежутка времени. Следует отметить, что происходящее при этом периодическое изменение состояния поверхности металла, а следовательно, электропроводности электрохимической цепи и емкости двойного электрического слоя электрода, сопровождающееся разрушением кристаллической структуры, может вносить вклад в общую величину электродного потенциала и вызывать дополнительные дискретные отклонения от предшествующего значения как величины стационарного потенциала металла, так и величины поляризации, искажать форму кривой изменения во времени потенциала электрода, способствуя появлению высших гармоник тока и напряжения. Кроме того, это способствует нарушению стабильности протекающего электрохимического процесса, даже при принятии мер по стабилизации внешних электрических параметров, с целью повышения эффективности защиты поверхности металла от коррозии.

Рассмотрим условия, при которых  $|I_c^p| = |I_c^o|$ , для различных электродных процессов с учетом: особенностей электрохимических реакций в неоднородной токопроводящей среде, а также строения двойного слоя системы «металл-электролит» в отсутствие поверхностно-активных веществ, для чего используем формулы Фрумкина [2, с. 228]. В случае реакции восстановления

$$|I_c^p| = k \cdot C_i^o \cdot \exp\{\alpha \cdot F / R \cdot T [\varphi + \psi_1 \cdot (z_i - \alpha) / \alpha]\}, \quad (4)$$

а в случае реакции окисления

$$|I_c^o| = -k \cdot C_i^o \cdot \exp\{\alpha \cdot F / R \cdot T [\varphi - \psi_1 \cdot (z_i + \alpha) / \alpha]\}, \quad (5)$$

где  $k$  - постоянная величина;

$C_i^o$  - концентрация частиц в объеме раствора;

$\alpha$  - коэффициент переноса;

$R$  – газовая постоянная;

$T$  – абсолютная температура;

$\phi$  – потенциал металла относительно заряда частицы с учетом знака;

$Z_1$  – заряд аниона или катиона;

$\psi_1$  – потенциал, при котором находится центр заряда реагирующей частицы в переходном состоянии реакции относительно раствора.

Приравняв правые части уравнений (4) и (5) после логарифмирования и математических преобразований, получаем:

$$\phi = \psi_1 \quad (6)$$

Данному уравнению удовлетворяет условие, при котором для обоих потенциалов будут одни и те же точки отсчета, как в электролите, так и на поверхности металла.

Одним из возможных условий, позволяющих придать системе металл-электролит состояние, удовлетворяющее уравнение (6), является смещение потенциала металла  $\phi$  до совпадения его значения с потенциалом нулевого заряда  $\phi_{\epsilon=0}$ , когда отсутствует ионный переход и устанавливается динамическое равновесие на границе раздела фаз [5].

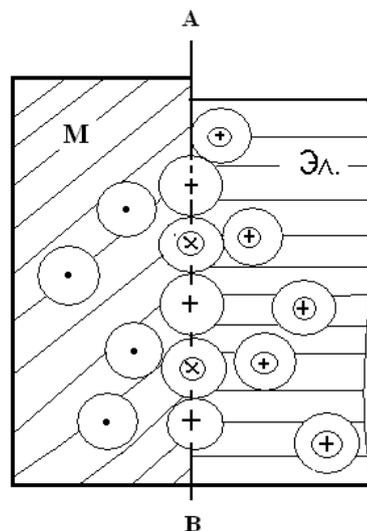
Полученное равенство (6) позволяет заключить, что при наложении на систему «металл-электролит» периодического тока с равным количеством электричества в прямом и обратном импульсах, соответствующее данным условиям пространственное расположение участвующих в электрохимической реакции частиц, находящихся в переходном состоянии, может быть представлено в виде модели (рис. 2), если допустить, что центр частично ионизированного поверхностного атома металла и центр частично разряженной частицы, доставленной к поверхности металла из электролита, лежат на одной прямой АВ.

Полученный результат (6) свидетельствует о том, что в случае равенства прямого и обратного импульсов тока, при определенных условиях потенциал металлического электрода, измеренный по отношению к электролиту, может быть, равен потенциалу  $\psi_1$ .

Это также показывает на возможность существования такого состояния системы «металл-электролит», при котором отсутствует  $\psi_1$  - эффект. Кроме того, данный результат позволяет заключить, что  $\psi_1$  - потенциал, как и потенциал  $\phi$ , в данных условиях относится к

внутренней плоскости Гельмгольца. Такой вывод совпадает со сведениями работы [5].

В данных условиях, по-видимому, подтверждается представление Лоренца о частичном переносе заряда, особенно это характерно для частиц, несущих более одного заряда. В нашем случае, можно допустить, что существуют частицы, связанные частично с металлом, а частично – с электролитом, т.е. находящиеся в переходном состоянии.



**Рис. 2.** Плоская модель границы раздела фаз системы «металл-электролит» с частицами, участвующими в периодическом электрохимическом процессе при потенциале незаряженной поверхности металла:

где АВ – граница раздела фаз;

М – металл (например, железо);

Эл – раствор электролита;

⊙ – атом металла в кристаллической решетке;

⊕ – частично ионизированный атом, перешедший на поверхность металла из кристаллической решетки с потерей электрона;

⊗ – выделенный из электролита частично восстановленный ион металла;

⊕ – ион металла, находящийся в растворе электролита.

Следовательно, уравнению (6) удовлетворяет условие, при котором для обоих потенциалов будут одни и те же точки отсчета как в электролите, так и на поверхности металла.

Независимо от того, откуда частицы приблизились к границе раздела фаз, при периодическом изменении полярности тока,

частицы становятся энергетически равноценными, так как при этом отсутствует результирующий массоперенос. Каждая из частиц при преодолении энергетического барьера, например, под воздействием внешнего переменного электрического поля, может получить или отдать заряд и перейти как в металл, так и в раствор электролита. Такое состояние системы предложено назвать динамическим равновесием.

Следует отметить, что при практическом наложении на систему симметричного периодического тока с равным количеством электричества в прямом и обратном импульсах, будет происходить колебание пограничных ионов без результирующего массопереноса, если потенциал поверхности равен  $\Phi_{\epsilon=0}$ .

Таким образом, согласно представленным теоретическим предпосылкам, при поддержании потенциала металла относительно электролита на уровне потенциала незаряженной поверхности, наложение на систему внешнего блуждающего переменного тока или, например, симметричного периодического тока с обратным импульсом, скорость растворения металла не увеличивается, ввиду отсутствия фарадеевского эффекта. Этот вывод неоднократно подтвержден результатами длительных экспериментальных исследований на стали 3, стали 20, меди, алюминии и титане. Одним из возможных условий, позволяющих придать системе металл-электролит состояние, удовлетворяющее уравнению (6), является смещение потенциала металла  $\Phi$  до совпадения его значения с потенциалом нулевого заряда  $\Phi_{\epsilon=0}$ , когда отсутствует ионный переход и устанавливается динамическое равновесие на границе раздела фаз.

Автор [2] отмечает, что вопрос о пространственной локализации переходного состояния частицы нельзя считать окончательно выясненным.

Феттер [4] считает, что при  $\Phi_{\epsilon=0}$  двойной слой образуется за счет «дебаевского взаимодействия» моментов диполей в металле и растворе (под воздействием электростатических сил), а заряд поверхности металла, как и избыточные заряды, при этом, согласно закону электронейтральности, отсутствуют.

### 3. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для определения величины защитного потенциала через систему «металл-электролит» пропускали периодический ток с обратным импульсом, с помощью прерывателя производили быстрый разрыв электрической цепи во время следования как прямого (катодного), так и обратного импульса тока, и осуществляли фотографирование кривых изменения потенциала во времени, определяли точку встречи кривых спада обоих потенциалов, потенциал, соответствующий этой точке принимался за защитный потенциал ( $\Phi_z$ ) в выбранном масштабе относительно хлор-серебряного электрода сравнения.

Путем поляризации системы внешним постоянным током смещали потенциал защищаемого металла (относительно стационарного потенциала  $\Phi_{st}$ ), электроотрицательнее на 0,015...0,020 Вольта относительно  $\Phi_z$ . После достижения стационарного состояния системы определяли первоначальную плотность защитного тока ( $I_z'$ ), величина которой в течение нескольких часов или суток приближалась к нулю. Конечное значение величины защитного тока  $I_z$  использовалось для дополнительного контроля данных, получаемых расчетным путем; различие между ними обычно не превышало  $\pm 7\%$  для жидких электролитов и  $\pm 12\%$  для почвы и грунта.

Скорость коррозии металлов в каждом из исследованных электролитов оценивали по разнице весовых масс двенадцати образцов, изготовленных из изучаемых металлов, между начальным  $m_0$  и конечным  $m_f$  значениями.

Для проведения экспериментов по определению скорости коррозии каждого из исследуемых металлов были изготовлены образцы диаметром 0,02 м и толщиной 0,005 м с центральным отверстием 0,0012 м.

Взвешивание образцов, до и после эксперимента, производили на аналитических весах марки ВЛР – 200.

Коэффициент торможения процесса ( $\gamma$ ) и степень защиты металла от коррозии ( $Z$ , %) определяли с использованием известных зависимостей [1, с.51]:  $\gamma = i_c/i_z$ ,  $Z = [(i_c - i_z)/i_c] 100\%$ ,

где  $i_c$  – плотность тока коррозии, рассчитанная как средневзвешенное значение для семи образцов, подвергнутых коррозии в

отсутствие внешнего тока в течение 25 суток и освобожденных от пассивной пленки (т.е. разности, полученной в результате вычитания конечного значения массы из первоначального и пересчитанной на плотность тока по законам Фарадея).

$i_z$  – средняя величина от плотности защитного тока, определяемая по показаниям микроамперметра и получаемая в результате расчета по разности весовых масс ( $\Delta m$ ) образцов до эксперимента  $m_0$  и после эксперимента  $m_k$  по формуле:  $\Delta m = m_0 - m_k$ .

Следует отметить, что в этих условиях величина  $m_k = m_z - m_p$ ,

где  $m_z$  – весовая масса образца с пассивной пленкой после защиты,  $m_p$  – весовая масса пассивной пленки.

Для определения весовой массы пассивной пленки ( $m_p$ ) производили электрохимическое травление металла и взвешивание нерастворимого осадка.

приобретает состояние, при котором изменяется строение двойного слоя. Экспериментально установлено [6], что определенное смещение потенциала металла в электроотрицательную или электроположительную сторону относительно  $\phi_{\epsilon=0}$  приводит к появлению соответствующего тока и протеканию восстановительной или окислительной электрохимической реакции.

Следует, также, отметить, что к настоящему времени по вопросам практического применения потенциала незаряженной поверхности железа, меди, алюминия и титана в грунте, морской и питьевой водах, в растворах кислот и щелочей является одним из основных параметров, при котором достигается повышение степени катодной защиты.

Следует, также, отметить, что к настоящему времени по вопросам практического применения потенциала незаряженной поверхности сведения в существующей литературе весьма ограничены. Исследования авторов в большинстве случаев были посвящены разработке методов определения  $\phi_{\epsilon=0}$  и оценке емкости двойного слоя на чистых металлах.

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

В рассматриваемых нами условиях, когда устанавливается динамическое равновесие между металлом и электролитом, система

Таблица. Результаты использования способа защиты металлов от коррозии.

Наименование агрессивной среды	$pH$ среды	Металл	$\phi_{st}, B$	$\phi_z, B$	$i_c, A/m^2$	$i_z, A/m^2$	$\gamma=i_c/i_z$	Z, %
1н Р-Р $H_2SO_4$	2,2	Fe	-0,333	-0,385	0,4553	0,0328	16,3605	92,7
		Al	-0,390	-0,510	1,4745	0,0650	22,6855	95,5
		Cu	-0,220	-0,265	0,2956	0,0312	9,4762	89,4
		Ti	-0,345	-0,410	0,0161	0,0008	19,0234	94,7
Вода из Черного моря	7,6...7,7	Fe	-0,385	-0,425	0,3492	0,0188	18,5249	94,8
		Al	-0,340	-0,570	0,9384	0,0463	20,2460	89,1
		Cu	-0,950	-0,160	0,1187	0,0094	12,6312	92,1
		Ti	-0,440	-0,470	0,0109	0,0004	23,7941	95,8
Вода из водопровода г. Кишинев	7,4...7,8	Fe	-0,405	-0,495	0,1822	0,0071	25,4832	96,0
		Al	-0,375	-0,555	0,2294	0,0083	27,6433	95,9
		Cu	-0,140	-0,170	0,0621	0,0029	21,4386	95,3
		Ti	-0,430	-0,455	0,0057	0,0002	28,6423	96,5

Проведенные нами экспериментальные исследования показали (см. таблицу), что потенциал незаряженной поверхности различных сталей, меди, алюминия и титана в грунте, морской и питьевой водах, в растворах кислот и щелочей является одним из основных параметров, при котором достигается повышение степени катодной защиты (например, сталей марки Ст. 3 и Ст. 5, от известных 48...52 % [1] до 92...96 % при изменении температуры среды от 293 до 330 К). Однако, следует отметить, что с ростом температуры раствора электролита величина емкости двойного электрического слоя (Ca) электрода возрастает, и ее изменение происходит в соответствии с полученным нами соотношением  $Ca = kT/\varphi^2$  (при  $\varphi = \text{const.}$  – потенциал металла). Объяснение этого эффекта требует постановки специальных исследований.

Время «жизни» экранирующей поверхность защищаемого металла адсорбционной пленки после размыкания поляризирующей электрической цепи изменяется от 4...7 минут до 17...18 часов и более. Замечено, что оно в большой степени зависит от толщины сформировавшейся пленки и степени агрессивности среды.

Таким образом, в результате исследования динамики одновременного изменения состояния поверхности металла и состояния электролита, при воздействии на систему «металл-электролит» сложных форм периодического тока с обратным импульсом, была показана теоретически и подтверждена экспериментально возможность снижения скорости коррозии металлов электрическим путем. Применение нового подхода [7] к решению проблемы защиты твердых металлов [6] позволило экспериментально обнаружить такое значение защитного потенциала, при котором в природных условиях устанавливается динамическое равновесие в системе «конструкционный металл-электролит» и повышается эффективность защиты металлоконструкций от коррозионного разрушения.

## ВЫВОДЫ

1. Получены математические зависимости для оценки величины работы переменного, электрического поля при создании условий для устойчивого равновесия кристалла, находящегося в контакте с электролитом, и

работы, затрачиваемой на отклонение системы металл-электролит от равновесия.

2. Теоретически обоснована локализация границы раздела фаз при потенциале незаряженной поверхности металла и определены условия для установления равенства между зарядом поверхности металла и зарядом, прилежащего к ней электролита; предложено понятие динамического равновесия системы «металл-электролит», когда отсутствует результирующий перенос заряженных частиц через границу раздела фаз, но имеет место их периодическое колебание под воздействием переменного электрического поля.

3. Установлено состояние системы «металл-электролит», при котором не предполагается учет  $\psi_1$  – эффекта или поправки на двойной электрический слой; показана возможность повышения эффективности процесса электрохимической защиты конструкционных металлов от коррозии.

## Литература

1. Я. Люблинский. Электрохимическая защита от коррозии. М. Изд. «Металлургия», 1987, с. 43.
2. А. Н. Фрумкин. Потенциалы нулевого заряда. М. Изд. «Наука», 1979.
3. В. П. Косов. Журнал «Электронная обработка металлов», № 5, 2002, с. 63...66.
4. К. Фреттер. Электрохимическая кинетика. М. Изд. «Химия», 1967, с. 102...120.
5. Н. П. Жук. Курс теории коррозии и защиты металлов. М. Изд. «Металлургия», 1976.
6. Brevet № 2506. Metodă și dispozitiv pentru determinarea potențialului sarcini zero a suprafeței electrodului metalic solid // Cosov V., 2004.07.31.
7. Brevet № 2503. Procedeu de protecție electrochimică a metalelor de construcție contra coroziunii // Cosov V., 2004.07.31.