



Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.138.2

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10560>

Кинетика роста анодных оксидных слоев на силицидах кобальта в растворах серной кислоты

А. Б. Шеин[✉], В. И. Кичигин

*Пермский государственный национальный исследовательский университет,
ул. Букирева, 15, Пермь 614990, Российская Федерация*

Аннотация

Целью данной работы являлось изучение кинетики роста анодных оксидных пленок на силицидах кобальта в растворах серной кислоты в потенциостатических условиях при различной предобработке поверхности электродов. Исследование проведено на силицидах с низким и высоким содержанием кремния (Co_2Si и CoSi_2) в 0.05 и 0.5 М H_2SO_4 .

Получены хроноамперограммы в интервале времени $t = 0.3\text{--}3000$ с при потенциалах формирования оксида $E_f = 0.2, 0.5$ и 1.0 В (с.в.э.). Установлено, что кинетика роста оксидных слоев на силицидах кобальта в кислых растворах заметно зависит от способа предобработки поверхности силицида (механическая полировка; предварительная катодная поляризация в растворе H_2SO_4 ; выдержка при потенциале разомкнутой цепи в растворе H_2SO_4 ; выдержка в растворе 2 М КОН; выдержка в растворе 2 % HF). В большинстве случаев при небольших t (до 30–50 с) рост оксидной пленки происходит по механизму миграции ионов в сильном электрическом поле, создаваемом в пленке при анодной поляризации.

В некоторых случаях (силицид Co_2Si с более высоким содержанием кобальта; предобработка Co_2Si в щелочном растворе, еще более обогащающая поверхность силицида кобальтом; область больших t) полученные результаты указывают на выполнение модели точечных дефектов.

Ключевые слова: силицид кобальта, пассивность, оксидная пленка, кинетика роста, модель сильного поля, модель точечных дефектов

Благодарности: исследования выполнены при финансовой поддержке Пермского научно-образовательного центра «Рациональное недропользование», 2022 г.

Для цитирования: Шеин А.Б., Кичигин В.И. Кинетика роста анодных оксидных слоев на силицидах кобальта в растворах серной кислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 559–571. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10560>

For citation: Shein A. B., Kichigin V. I. Growth kinetics of anodic oxide layers on cobalt silicides in sulphuric acid solutions. *Condensed Matter and Interphases*. 2022;24(4): 559–571. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10560>

✉ Шеин Анатолий Борисович, e-mail: ashein@psu.ru

© Шеин А. Б., Кичигин В. И., 2022



1. Введение

Одной из важнейших характеристик коррозионно-электрохимического поведения металлов и сплавов является склонность к анодной пассивации [1]. Практическое значение явления пассивности состоит в том, что образование пассивирующих оксидных пленок обуславливает высокую коррозионную стойкость многих материалов в средах, в которых оксидные слои трудно растворимы. В связи с этим широко исследуются различные аспекты анодной пассивности, в том числе кинетика зарождения и роста анодных оксидных пленок (АОП).

Высокую коррозионную стойкость силицидов переходных металлов [2–10] также связывают с образованием плотных пассивных пленок. Состав оксидных пленок на силицидах переходных металлов зависит, прежде всего, от состава силицида [5], потенциала электрода [3], pH раствора [3]. При увеличении содержания кремния в силициде состав оксидной пленки приближается к SiO_2 [3, 4, 11]. Согласно [12], на сплавах Fe-Si (при ≥ 21 ат.% Si) наружная часть оксидной пленки в растворе с pH 9 содержит только Fe, а при pH 5 – около 50 ат.% Fe, т.е. при понижении pH содержание Fe в слое оксида снижается. В сильно кислых растворах образуется почти чистый защитный SiO_2 , а Fe растворяется.

В работе [13] представлены результаты исследования анодных оксидных слоев на моносилицидах FeSi, CoSi, NiSi в растворе $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Получены линейные зависимости толщины слоев от потенциала электрода E в интервале 0.5–1.1 В (с.в.э.). Рассчитанные значения удельного электрического сопротивления оксидных пленок указывают на вероятность присутствия малых количеств металла в анодном оксиде. Методом циклической вольтамперометрии показано, что после начала анодной поляризации происходит предпочтительное растворение атомов металла, т.е. на поверхности электрода накапливается кремний. Это является предпосылкой формирования оксидной пленки с высокими барьерными свойствами.

Закономерности роста АОП на сплавах сложнее, чем на чистых металлах [14–18]. Это относится и к сплавам металл-кремний. Несмотря на наличие некоторых данных по составу оксидных пленок на силицидах переходных металлов кинетика роста АОП на этих материалах не исследована. Цель данной работы – изучить кинетику формирования анодных оксидов на силицидах кобальта Co_2Si и CoSi_2 в растворах серной кис-

лоты в потенциостатических условиях при различной предобработке поверхности электродов.

2. Экспериментальная часть

В работе использовались силициды кобальта Co_2Si и CoSi_2 , полученные методом Чохральского. При изучении роста АОП перед наложением ступени потенциала поверхность электрода должна быть неокисленной [19]. Поэтому использовали различные способы, которые могли бы создать активную поверхность в начале эксперимента за счет удаления оксидов, образующихся при контакте силицида с атмосферой воздуха. При выборе этих способов учитывали возможные химические процессы, протекающие с участием оксидов кобальта и кремния, которые могут присутствовать на поверхности силицидов. Различия в состоянии поверхности силицидов при использовании различных способов предобработки будут проявляться на стадии нуклеации оксидной фазы при наложении анодного потенциала и затем скажутся на росте АОП и, соответственно, на анодном токе как функции времени.

Использовали следующие способы подготовки поверхности электродов:

1) Полировка на абразивных бумагах (финишная обработка – на бумаге марки P4000), очистка этиловым спиртом, промывка в рабочем растворе. Механическая зачистка поверхности также предшествовала другим способам подготовки.

2) Катодная активация (1 mA/cm^2 , 20 мин). Катодное восстановление оксидов часто применяется (например, [14, 20]) для удаления оксидных пленок с поверхности электродов. Здесь этот способ также используется, хотя в случае силицидов кобальта катодная активация может оказаться малоэффективной, т.к. анодные оксидные пленки на Co_2Si трудно восстанавливаются, а на CoSi_2 катодное восстановление анодных оксидов почти не протекает [21].

3) Выдержка при потенциале разомкнутой цепи E_{oc} в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ в течение 30 мин. Такая обработка практически не влияет на кремниевую составляющую оксида, но может воздействовать на оксиды кобальта.

4) Выдержка 5 мин в 2% HF при E_{oc} , промывка в деионизованной воде и в рабочем растворе. Как известно, HF эффективно растворяет SiO_2 [22], но почти не действует на кремний (возможно растворение одного монослоя атомов кремния) [23]. Раствор 2% HF может также удалять

кобальтовую составляющую оксида. Возможно, данный вид предобработки дает наиболее чистую от оксидов поверхность электрода.

В качестве варианта этого вида предобработки использовалась выдержка в 0.5 М H_2SO_4 + 0.05 М HF, 10 мин при E_{oc} . Предполагалось, что HF растворяет SiO_2 , а присутствие серной кислоты приводит к более быстрому растворению оксидов кобальта.

5) Выдержка в 2 М КОН в течение 40 мин при E_{oc} , промывка (нейтрализация) в рабочем растворе, перенос в электрохимическую ячейку с последующей выдержкой электрода при E_{oc} или без нее. В щелочных растворах и кремний, и оксид кремния растворяются [24], поверхность силицида обогащается металлической составляющей [2]. Время выдержки было выбрано с учетом результатов работы [25], в которой показано, что самоактивация Co_2Si -электрода в 2 М КОН происходит примерно за 2000 с (~33 мин). Обработка

в растворе КОН не затрагивает оксиды кобальта (если они имеются в составе оксидной пленки). Частичное растворение оксида кобальта может происходить после переноса электрода в ячейку с раствором серной кислоты.

Измерения проведены при комнатной температуре (22–25 °С) в недеаэрированных растворах 0.5 М H_2SO_4 и 0.05 М H_2SO_4 , приготовленных из реактива марки «х.ч.» и деионизованной воды (Millipore). Ход измерений: изменение потенциала от E_{oc} электрода, подготовленного по одному из описанных способов, до заданного значения потенциала E_f (в интервале 0,2–1,0 В; все потенциалы приведены относительно с.в.э.) и регистрация I, t -кривой (I – ток, t – время) в течение 50 мин. Значения E_{oc} для каждого из силицидов слабо изменялись в зависимости от способа предобработки электрода (табл. 1, 2), поэтому величина $E_f - E_{oc}$ при данном E_f также была примерно одинаковой для различных обработок

Таблица 1. Значения $d \lg i / d \lg t$ при пассивации Co_2Si в растворах H_2SO_4

| Предобработка поверхности электрода | Концентрация H_2SO_4 , М | E_{oc} , В | E_f , В | $d \lg i / d \lg t$ | Интервал времени, с |
|---|----------------------------|--------------|-----------|---------------------|---------------------|
| Полировка, Р4000 | 0.05 | -0.266 | 0.5 | -0.86 | < 200 |
| Полировка, Р4000 | 0.05 | -0.266 | 1.0 | -0.80 | < 200 |
| Полировка, Р4000 | 0.5 | -0.232 | 0.5 | -0.61 -0.92 | 1–10 50–2000 |
| Полировка, Р4000 | 0.5 | -0.232 | 1.0 | -0.70 | < 10 |
| Выдержка при E_{oc} , 30 мин | 0.5 | -0.225 | 1.0 | -1.0 -0.84 | 5–30 100–3000 |
| Катодная поляризация | 0.5 | -0.233 | 1.0 | -0.71 -0.94 | < 10 30–1000 |
| Обработка в 2 % HF | 0.05 | -0.270 | 1.0 | -0.94 -0.86 | 1–10 500–1000 |
| Обработка в 2 % HF | 0.5 | -0.235 | 0.2 | -0.76 -0.85 | 1–100 200–1000 |
| Обработка в 2 % HF | 0.5 | -0.235 | 0.5 | -0.65 -1.2 | 1–30 500–3000 |
| Обработка в 2 % HF | 0.5 | -0.235 | 1.0 | -0.78 -1.4 | 0.3–20 > 1250 |
| Обработка в 0.5 М H_2SO_4 + 0.05 М HF, 10 мин | 0.5 | -0.233 | 0.5 | -0.77 | 5–100 |
| Обработка в 0.5 М H_2SO_4 + 0.05 М HF, 10 мин | 0.5 | -0.235 | 1.0 | -0.87 | 1–220 |
| Обработка в 2 М КОН | 0.05 | -0.278 | 1.0 | -0.57 -0.91 | 3–15 30–1000 |
| Обработка в 2 М КОН | 0.5 | -0.223 | 0.5 | -0.66 | 1–10 |
| Обработка в 2 М КОН | 0.5 | -0.223 | 1.0 | -0.64 -0.84 | < 2 30–1000 |
| Обработка в 2 М КОН, выдержка при E_{oc} | 0.5 | -0.21 | 1.0 | -0.77 -0.89 | < 2 10–1000 |

Таблица 2. Значения $d \lg i / d \lg t$ при пассивации CoSi_2 в растворах H_2SO_4

| Предобработка поверхности электрода | Концентрация H_2SO_4 , М | E_{oc} , В (н.в.э.) | E_p , В | $d \lg i / d \lg t$ | Интервал времени, с |
|-------------------------------------|--|-----------------------|-----------|---------------------|---------------------|
| Полировка | 0.5 | +0.12 | 1.0 | -0.87 | 2–20 |
| Обработка в 2 М КОН | 0.5 | -0.09 | 1.0 | -0.67 | < 10 |
| | | | | -0.78 | 10–100 |
| | | | | -0.84 | 100–1000 |
| Обработка в 2 М КОН | 0.5 | -0.09 | 0.5 | -0.64 | 1–10 |
| | | | | -0.86 | 100–1000 |
| Обработка в 2% HF | 0.5 | -0.10 | 1.0 | -0.83 | < 10 |
| | | | | -1.4 | 200–450 |
| Обработка в 2% HF | 0.5 | -0.10 | 0.5 | -0.72 | < 10 |
| | | | | -0.98 | 200–500 |
| Обработка в 2% HF | 0.5 | -0.10 | 0.2 | -0.50 | 10–50 |
| | | | | -1.0 | 200–1000 |
| Обработка в 2% HF | 0.05 | -0.145 | 1.0 | -0.88 | 1–5 |
| | | | | -0.71 | 60–200 |
| | | | | -1.1 | 300–1000 |

поверхности. Измерения выполнены с помощью потенциостата Solartron 1287 (Solartron Analytical). Скорость сбора данных – 5 точек в секунду.

3. Результаты и обсуждение

В отдельных случаях $\lg i, \lg t$ -зависимости имеют простой вид одного прямолинейного участка (с отрицательным наклоном несколько меньше единицы) с выходом плотности тока на стационарное значение при больших t (рис. 1). Однако в большинстве случаев хроноамперограммы имеют более сложный вид – несколько линейных участков, наличие точек перегиба и др. (рис. 2). В табл. 1 даны значения наклонов $d \lg i / d \lg t$ для Co_2Si -электрода.

Предварительная катодная поляризация Co_2Si -электрода в 0.5 М H_2SO_4 очень слабо влияет на i, t -кривые (рис. 2) – слегка увеличиваются плотности тока, а форма $\lg i, \lg t$ -зависимости не изменяется. Предварительная выдержка электрода в растворе 2 М КОН оказывает более значительное влияние (рис. 2), причем при небольших временах пассивации (до $t \sim 50$ с) ход $\lg i, \lg t$ -кривых зависит от деталей предобработки поверхности электрода. Наименьшие плотности тока наблюдались, когда после выдержки в растворе КОН электрод промывался в деионизованной воде и переносился в измерительную ячейку. Более высокие плотности тока наблюдались, когда после выдержки в растворе КОН электрод промывался в растворе 0.5 М H_2SO_4 (при этом происходила быстрая нейтрализация щелочного раствора, оставшегося на электроде), а затем

переносился в измерительную ячейку. Еще более высокие плотности тока наблюдались, когда после выдержки в растворе КОН и нейтрализации в 0.5 М H_2SO_4 электрод выдерживался 30 мин при потенциале разомкнутой цепи в ячейке с рабочим раствором 0.5 М H_2SO_4 . Увеличение i при ма-

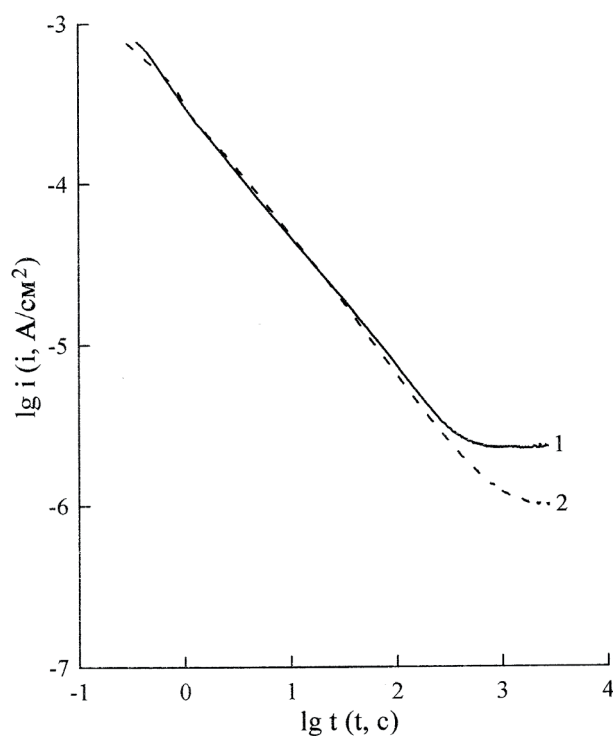


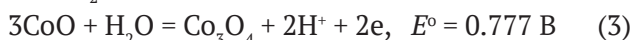
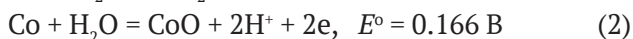
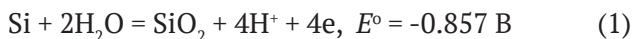
Рис. 1. Хроноамперограммы Co_2Si -электрода в 0.05 М H_2SO_4 . 1 – $E_f = 1.0$ В, 2 – $E_f = 0.5$ В. Предобработка – механическая полировка

лых t в последнем случае, вероятно, связано не с увеличением истинной поверхности (т.к. при больших t плотности тока примерно одинаковы как при наличии выдержки при E_{oc} , так и при ее отсутствии), а с более полным растворением оксидов кобальта на поверхности электрода за счет выдержки при E_{oc} . Выдержка Co_2Si_2 -электрода при потенциале разомкнутой цепи в рабочем растворе без предварительной обработки в растворе КОН дает меньшие плотности тока.

Хроноамперограммы в логарифмических координатах для $CoSi_2$ -электрода также близки к прямолинейным зависимостям (рис. 3). Как и в случае Co_2Si , меньшие плотности тока наблюдаются для электрода с механически полированной поверхностью. Данные по наклону $d \lg i / d \lg t$ для $CoSi_2$ представлены в табл. 2. Величины $d \lg i / d \lg t$ при одинаковой предобработке электрода для $CoSi_2$ немного больше, чем для Co_2Si (по крайней мере, при малых t).

Характерной особенностью пассивации силицидов кобальта является наличие перегиба на $\lg i, \lg t$ -кривой при $t = 30-100$ с при предобработке поверхности в 2 % HF (рис. 4, 5). В случае $CoSi_2$ -электрода область перегиба выражена слабее, чем в случае Co_2Si -электрода. При переходе от Co_2Si к $CoSi_2$ время t_n заметно уменьшается, а i_n изменяется слабее (t_n, i_n – координаты точки перегиба). Область перегиба становится более протяженной при повышении E_f . В случае $CoSi_2$ влияние E_f на координаты точки перегиба является более сильным, чем в случае Co_2Si . При уменьшении концентрации серной кислоты при одном и том же E_f величина t_n несколько уменьшается, i_n увеличивается. Значения t_n и i_n приведены в табл. 3. После перегиба наклон $d \lg i / d \lg t$ увеличивается.

Образование оксидных пленок на силицидах кобальта может быть связано с протеканием следующих суммарных реакций (в изученном интервале потенциалов до 1 В)



Стандартные потенциалы реакций взяты из [26]. Реакции (1) и (2) описывают непосредственно окисление компонентов силицида, а реакция (3) представляет собой возможное превращение в оксиде кобальта.

Для описания кинетики анодной пассивации предложены различные модели: модель сильно-го электрического поля [27, 28], модель точечных

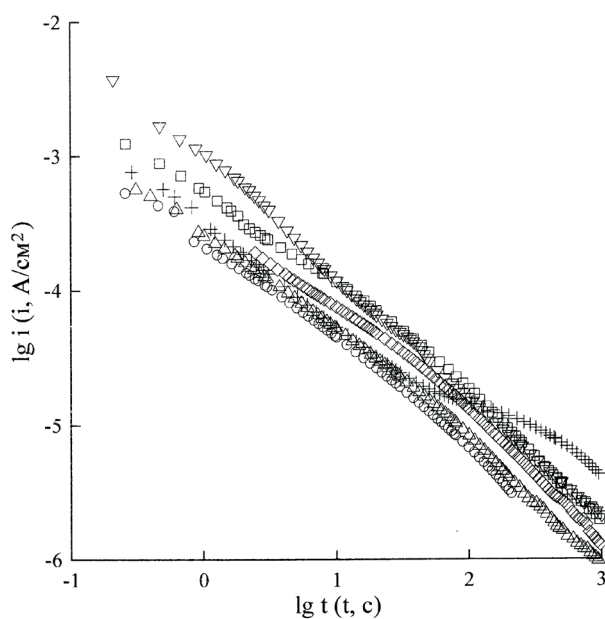


Рис. 2. Хроноамперограммы Co_2Si -электрода в 0.5 М H_2SO_4 при $E_f = 1.0$ В при различных видах предобработки поверхности электрода: (○) – механическая полировка; (△) – катодная поляризация электрода; (◇) – выдержка электрода в 2 М КОН, промывка в деионизованной воде; (□) – выдержка электрода в 2 М КОН, промывка (нейтрализация) в 0.5 М H_2SO_4 ; (▽) – выдержка электрода в 2 М КОН, промывка (нейтрализация) в 0.5 М H_2SO_4 , выдержка 30 мин при E_{oc} в 0.5 М H_2SO_4 ; (+) – травление в 2 % HF

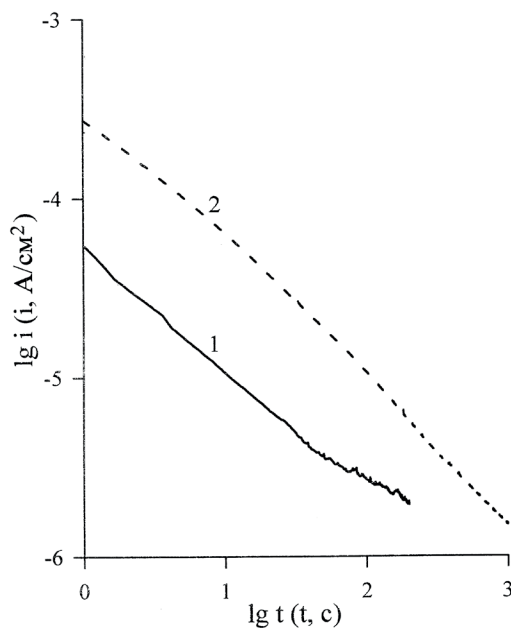


Рис. 3. Хроноамперограммы для $CoSi_2$ -электрода в 0.5 М H_2SO_4 при $E_f = 1.0$ В. 1 – механическая полировка; 2 – выдержка в 2 М КОН, 45 мин

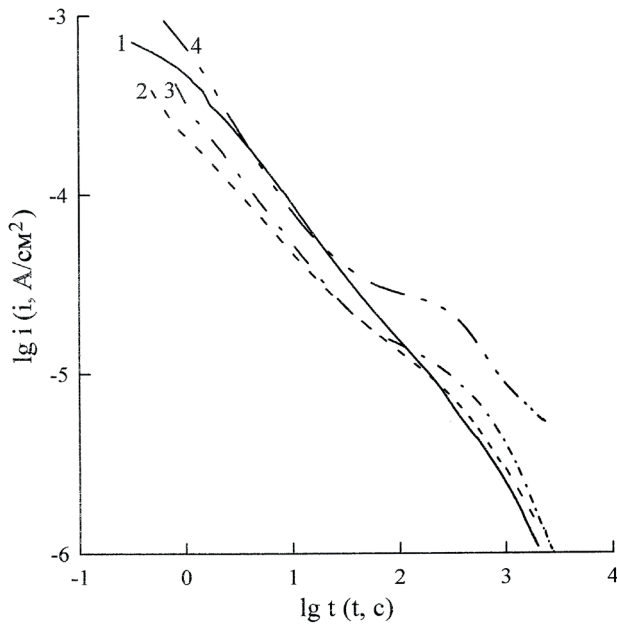


Рис. 4. Хроноамперограммы Co_2Si -электрода в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (1–3) или $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (4). Предобработка поверхности в 2 % HF. Потенциал E_p , В: 1 – 0.2; 2 – 0.5; 3, 4 – 1.0

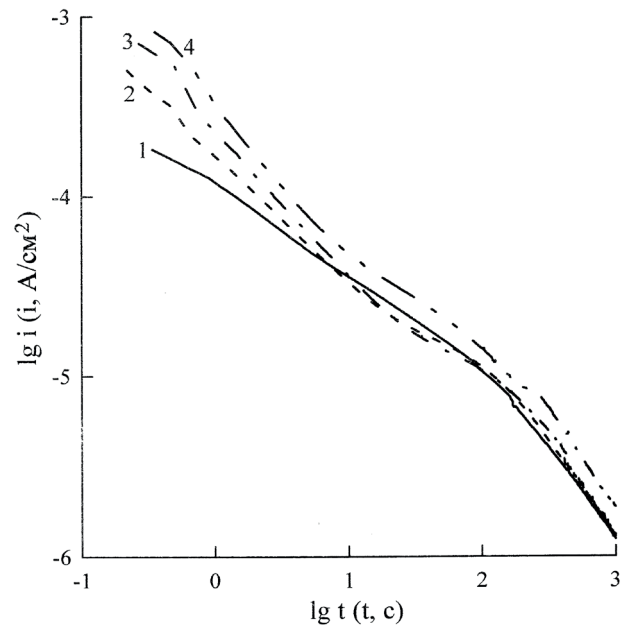


Рис. 5. Хроноамперограммы CoSi_2 -электрода в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (1–3) или $0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ (4). Предобработка поверхности в 2 % HF. Потенциал E_p , В: 1 – 0.2; 2 – 0.5; 3, 4 – 1.0

Таблица 3. Координаты точек перегиба (предобработка – 2 % HF)

| Силицид | $C_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, М | E_p , В | $\lg t_n$ | $\lg i_n$ |
|------------------------|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Co_2Si | 0.05 | 1.0 | 1.95 | -4.53 |
| | 0.5 | 0.2 | 1.93 | -4.73 |
| | 0.5 | 0.5 | 1.94 | -4.73 |
| | 0.5 | 1.0 | 2.03 | -4.83 |
| CoSi_2 | 0.05 | 1.0 | 1.39 | -4.50 |
| | 0.5 | 0.2 | 1.34 | -4.62 |
| | 0.5 | 0.5 | 1.63 | -4.80 |
| | 0.5 | 1.0 | 1.74 | -4.87 |

дефектов [20, 29–31], обобщенная модель роста [32], модель баланса массы и заряда [33]. Краткий обзор этих моделей содержится в [32, 34]. Основными моделями роста АОП, проверенными на большом числе систем, можно считать модель сильного поля (МСП) и модель точечных дефектов (МТД).

Модель сильного электрического поля – это модель, описывающая движение ионов через междоузельные положения в оксидной пленке по термически активируемому прыжковому механизму, при котором движущийся ион преодолевает некоторый потенциальный барьер, зависящий от электрического поля в пленке. По модели МСП, скорость-определяющей стадией роста оксидной пленки является миграция ионов в оксиде либо инжекция катионов в оксид на гра-

нице металл/оксид. Согласно МСП, напряженность электрического поля во время роста оксида очень высока ($> 1 \text{ МВ/см}$). Рост пленки приводит к снижению напряженности электрического поля в пленке (в потенциостатических условиях) и, следовательно, к снижению плотности анодного тока. Модель сильного поля приводит к приближенному выполнению логарифмического закона роста или обратного логарифмического закона [27].

Согласно МТД, ионный ток в АОП переносится неравновесными анионными и катионными вакансиями, которые генерируются на межфазных границах металл/оксид и оксид/электролит. Величина электрического поля в оксидной пленке может быть значительно меньше, чем в МСП [28]. Предполагается, что электрическое поле не зависит (или слабо зависит) от толщины пленки и потенциала электрода (это основное отличие МТД от МСП). Модель учитывает падения потенциала на границах металл/пленка $\varphi_{m/f}$ и пленка/раствор $\varphi_{f/s}$, причем $\varphi_{f/s}$ является линейной функцией приложенного потенциала и pH раствора. Учитывается химическое растворение оксида. МТД дает логарифмический закон роста оксидного слоя.

Для различения механизмов, определяющих кинетику пассивации силицидов, можно воспользоваться диагностическими критериями, предложенными в работе [20]. В случае, ког-

да плотности тока $i(t)$ значительно превышают стационарную плотность тока, строится зависимость $F(i) = (-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$; здесь $i' = di/dt$ – производная от плотности тока по времени. Если величина $(-i')^{1/2}/i$ постоянна, данные согласуются с моделью точечных дефектов; если $(-i')^{1/2}/i$ линейно увеличивается с $\ln i$, применима модель роста пленки в сильном электрическом поле. Когда плотности тока становятся сопоставимыми со стационарной плотностью тока i_s , рассматривается зависимость $[-i'/(i - i_s)]^{1/2}$ от $\ln i$ [20].

Теоретическое выражение для $(-i')^{1/2}/i$ при выполнении модели сильного поля имеет вид [20]:

$$\frac{\sqrt{-(di/dt)}}{i} = \frac{1}{zF} \sqrt{\frac{RTV_m}{aV} (\ln i - \ln A)} \quad (4)$$

где $A = 2FaC_M v \exp(-W/RT)$, $2a$ – расстояние перескока иона, C_M – концентрация междоузельных ионов в оксидной пленке, v – частота колебаний ионов, W – энергия активации при нулевом поле, z – заряд иона, V – падение потенциала в пленке, V_m – молярный объем оксида.

Теоретическое выражение для $(-i')^{1/2}/i$ при выполнении модели точечных дефектов имеет вид [20]:

$$\frac{\sqrt{-(di/dt)}}{i} = \sqrt{\frac{\alpha_2 \varepsilon V_m}{RT}} \quad (5)$$

где α_2 – коэффициент переноса для реакции генерации кислородных вакансий на границе металл/оксид, $\varepsilon = V/L$ – напряженность электрического поля в оксидной пленке, L – толщина пленки.

Примеры зависимостей $F(i) = (-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$ показаны на рис. 6, 7. Производную в k -й точке массива данных вычисляли по формуле:

$$-i'_k = (i_{k-1} - i_{k+1}) / (t_{k+1} - t_{k-1}).$$

Как видно, во многих случаях удовлетворительно выполняется прямолинейная зависимость, т.е. можно предположить, что в этих случаях на изученных силицидах в растворах H_2SO_4 анодная оксидная пленка растет по механизму миграции ионов в сильном электрическом поле. В целом, линейные зависимости $(-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$ хорошо выполняются при малых временах и, соответственно, малых толщинах оксидных пленок. Это находится в согласии с выводом общего характера, что модель сильного поля должна лучше выполняться для очень тонких пленок [32], т.к. в этом случае напряженность электрического поля в пленке является наиболее высокой.

В рамках модели сильного поля было получено выражение для наклона $\lg i, \lg t$ -зависимости [35]:

$$-\frac{d \ln i}{d \ln t} = -\frac{d \lg i}{d \lg t} = \frac{\ln(i/A)}{2 + \ln(i/A)} \quad (6)$$

Следствия из уравнения (6): 1) наклон $-d \lg i / d \lg t$ всегда меньше единицы и он может изменяться в широких пределах; 2) зависимость $\lg i$ от $\lg t$ не является строго прямолинейной, однако при значительных $\ln(i/A)$ и сравнительно небольшом интервале времени кривизна хроноамперограммы почти незаметна. Экспериментальные данные (рис. 1–5, табл. 1, 2) согласуются с (6), по крайней мере, при небольших t .

Экспериментальные значения наклонов зависимостей $(-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$ приведены в табл. 4, 5. Теоретический наклон зависимости $(-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$ для МСП, согласно (4), равен $(1/zF)(RTV_m/aV)^{1/2}$. Величины V_m и a для тех оксидов, которые могут образовываться на силицидах, можно оценить лишь приблизительно, потому что: а) свойства очень тонких оксидных пленок могут отличаться от свойств объемных оксидов [19]; б) точный состав оксидной пленки, растущей на силициде, не известен. Также есть неопределенность с величиной V , так как задаваемый потенциал электрода E_t в общем случае не совпадает с падением потенциала на оксидной пленке.

Для оксида кобальта CoO из значений молекулярной массы и плотности можно рассчитать $V_m = 11.64 \text{ см}^3/\text{моль}$, из кристаллографических данных можно оценить расстояние перескоков междоузельных ионов 0.21 нм. Поэтому теоретический наклон зависимости $(-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$ для CoO при $V = 1 \text{ В}$ составит $8.6 \text{ (Кл/см}^2\text{)}^{-1/2}$. Для диоксида кремния молярный объем равен $27.27 \text{ см}^3/\text{моль}$ [36]. Величина $2a$ близка к длине связи $Si-O$ [37], т.е. примерно 0.16 нм. Поэтому теоретический наклон для SiO_2 при $V = 1 \text{ В}$ равен $7.53 \text{ (Кл/см}^2\text{)}^{-1/2}$ при $z = 4$. Таким образом, теоретические наклоны для рассмотренных оксидов различаются не очень существенно и при $V = 1 \text{ В}$ находятся в интервале $7.5\text{--}8.6 \text{ (Кл/см}^2\text{)}^{-1/2}$. Эти значения удовлетворительно согласуются с результатами в табл. 4, 5, хотя в отдельных случаях есть заметные расхождения; некоторые из них связаны с отличием величины V от 1 В.

Наклон $(1/zF)(RTV_m/aV)^{1/2}$ должен увеличиваться при уменьшении падения потенциала в оксидной пленке (при одинаковом способе подготовки электрода). Это хорошо выполняется для $CoSi_2$ -электрода в $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ при использо-

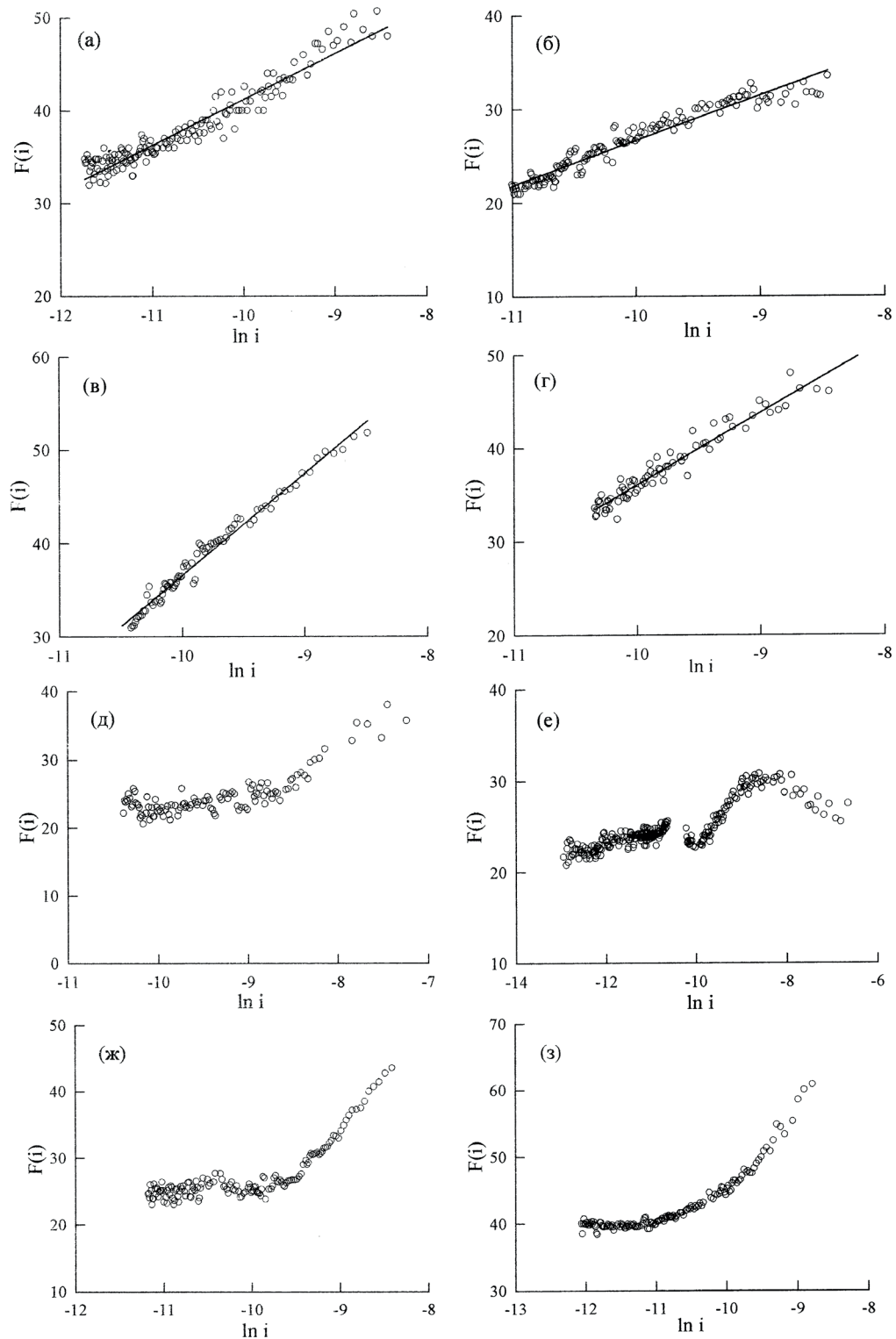


Рис. 6. Зависимость $F(i)$ от $\ln i$ для: а – $\text{Co}_2\text{Si}/0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_f = 1.0 \text{ V}$, предобработка электрода – механическая полировка; б – $\text{Co}_2\text{Si}/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_f = 0.2 \text{ V}$, предобработка – 2 % HF; в – $\text{Co}_2\text{Si}/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_f = 0.5 \text{ V}$, предобработка – 2 % HF; г – $\text{Co}_2\text{Si}/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_f = 1.0 \text{ V}$, предобработка – 2 % HF; д – $\text{Co}_2\text{Si}/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_f = 1.0 \text{ V}$; предобработка – 2 М KOH; е – $\text{Co}_2\text{Si}/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_f = 1.0 \text{ V}$; предобработка – 2 М KOH с последующей выдержкой 30 мин при потенциале разомкнутой цепи; ж – $\text{Co}_2\text{Si}/0.05 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E_f = 1 \text{ V}$; предобработка – 2 М KOH; з – $\text{Co}_2\text{Si}/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, $E = 0.5 \text{ V}$, предобработка – механическая полировка. Плотность тока i выражена в A/cm^2 , величина $F(i)$ – в $(\text{Kл}/\text{cm}^2)^{-1/2}$

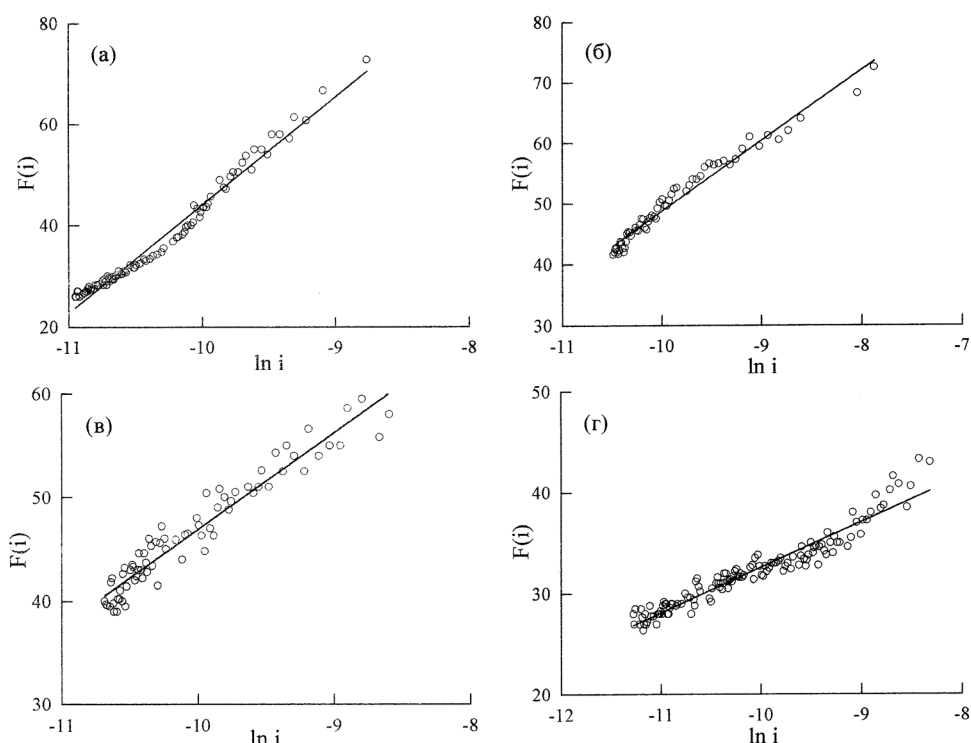


Рис. 7. Зависимость $F(i)$ от $\ln i$ для $\text{CoSi}_2/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$: а – $E_f = 0.2 \text{ В}$, предобработка – 2 % HF; б – $E_f = 0.5 \text{ В}$, предобработка – 2 % HF; в – $E_f = 1.0 \text{ В}$, предобработка – 2 % HF; г – $E_f = 1.0 \text{ В}$, предобработка – 2 М КОН. Плотность тока i выражена в А/см^2 , величина $F(i)$ – в $(\text{Кл/см}^2)^{-1/2}$

Таблица 4. Значения наклонов зависимостей $(-di/dt)^{1/2}/i$ от $\ln i$ для Co_2Si -электрода

| Предобработка поверхности электрода | Концентрация H_2SO_4 , моль/л | E_p В | Наклон зависимости $(-di/dt)^{1/2}/i$ от $\ln i$ $(\text{Кл/см}^2)^{-1/2}$ | Интервал времени, с |
|--|---|---------|--|---------------------|
| Полировка, Р4000 | 0.05 | 1.0 | 5.0 | 1.5–90 |
| Полировка, Р4000 | 0.5 | 1.0 | 5.4 | |
| Полировка, Р4000 | 0.5 | 0.5 | 11.5 ~0 | 0.5–8 > 20 |
| Катодная поляризация | 0.5 | 1.0 | 6.4 | |
| Обработка в 2 % HF | 0.5 | 0.2 | 6.2 | 10–100 |
| Обработка в 2 % HF | 0.5 | 0.5 | 10.7 | < 20 |
| Обработка в 2 % HF | 0.5 | 1.0 | 6.9 | 1.2–20 |
| Обработка в 2 М КОН | 0.05 | 1.0 | 15.0 ~0 | 1.5–10 > 15 |
| Обработка в 2 М КОН | 0.5 | 1.0 | Слабая зависимость | > 2 |
| Обработка в 2 М КОН, выдержка при E_{oc} | 0.5 | 1.0 | Сложная, но слабая зависимость | |

вании предобработки в 2% HF – при уменьшении E_f от 1.0 до 0.2 В наклон возрастает от 9.5 до 24.5 (табл. 5). В случае Co_2Si -электрода при той же предобработке наклон увеличивается только при переходе от $E_f = 1.0 \text{ В}$ к $E_f = 0.5 \text{ В}$ (табл. 4).

Для Co_2Si -электрода прямолинейность зависимостей $(-i')^{1/2}/i$ от $\ln i$ выполняется при использовании механической полировки элект-

трода и при предобработке электрода в 2% HF (рис. 6а-г). При предобработке Co_2Si -электрода в растворе 2 М КОН, когда поверхность силицида обогащается кобальтом и на поверхности может присутствовать оксид кобальта, величина $(-i')^{1/2}/i$ в грубом приближении не зависит от плотности тока (рис. 6д, е). В некоторых случаях (рис. 6ж, з) при росте оксидной пленки наблюда-

Таблица 5. Значения наклонов зависимостей $(-di/dt)^{1/2}/i$ от $\ln i$ для CoSi_2 -электрода

| Предобработка поверхности электрода | Концентрация H_2SO_4 , моль/л | E_p , В | Наклон зависимости $(-di/dt)^{1/2}/i$ от $\ln i$ ($\text{Кл}/\text{см}^2$) ^{-1/2} | Интервал времени, с |
|-------------------------------------|---|-----------|--|---------------------|
| Полировка, P4000 | 0.5 | 1.0 | 21.7 | 0.6–40 |
| Обработка в 2 % HF | 0.5 | 0.2 | 24.5 | 0.5–7.5 |
| | | 0.5 | 14.3 | 7.5–42 |
| Обработка в 2 % HF | 0.5 | 0.5 | 10.8 | 0.4–10 |
| Обработка в 2 % HF | 0.5 | 1.0 | 9.55 | 1.1–19 |
| Обработка в 2 % HF | 0.05 | 1.0 | 19.1 | 3.5–12 |
| Обработка в 2 М КОН | 0.5 | 1.0 | 4.5 | 1–85 |
| Обработка в 2 М КОН | 0.5 | 0.5 | 8.0 | 1–48 |

ется переход от линейного изменения $F(i)$ с $\ln i$ (выполнение МСП) к постоянным $F(i)$ (выполнение МТД). Примерно постоянные значения $F(i)$ для Co_2Si -электродов, обработанных в щелочном растворе, при достаточно больших t составляют 22–24 ($\text{Кл}/\text{см}^2$)^{-1/2} (рис. 6д–ж). Чтобы получить 22 ($\text{Кл}/\text{см}^2$)^{-1/2} из соотношения (5), вытекающего из МТД, при $\alpha_2 = 0.5$, $V_m = 11.6 \text{ см}^3/\text{моль}$ (как для CoO), напряженность электрического поля в оксидной пленке должна быть $2.1 \cdot 10^5 \text{ В}/\text{см}$, что можно считать вполне вероятной величиной для МТД. В отличие от Co_2Si , для CoSi_2 -электрода, на котором оксид существенно обогащен диоксидом кремния [11], МСП выполняется и при обработке в 2 М КОН (рис. 7г).

Таким образом, при большем содержании кобальта на поверхности электрода (силицид Co_2Si с большей объемной концентрацией кобальта, предобработка поверхности Co_2Si в растворе КОН) модель точечных дефектов либо приблизительно выполняется в широком интервале t , либо начинает выполняться при сравнительно больших t . В указанных условиях анодный оксид содержит более значительные количества оксида кобальта. Основным видом точечных дефектов в CoO являются катионные вакансии [38]. Оксид Co_3O_4 также содержит стехиометрический избыток кислорода [39]. Образование точечных дефектов в SiO_2 затруднено по сравнению с CoO [40]. Эти факторы способствуют выполнению МТД для оксида, обогащенного кобальтом, и не способствуют выполнению МТД для SiO_2 .

При использовании предобработки электродов в 2 % HF наблюдались $\lg i, \lg t$ -кривые с перегибом (рис. 4, 5). Более высокие плотности тока на участке $\lg i, \lg t$ -зависимости после перегиба по сравнению с продолжением начального участка в область больших t , вероятно, свидетельствуют о протекании дополнительного процесса: а) окисление кобальта дополнительно к окисле-

нию Si с образованием двухслойной структуры; б) окисление Co(II) до более высокой степени окисления (реакция (3)). Более высокие плотности тока в 0.05 М H_2SO_4 (рис. 4, 5) можно объяснить тем, что при повышении pH равновесный потенциал реакций окисления (1)–(3) смещается в отрицательном направлении, т. е. при заданном E_f создается более высокое анодное перенапряжение, что обеспечивает повышение i в начале пассивации.

Для Co_2Si , обработанного в 2% HF, зависимости $F(i)$ от $\ln i$ для всего изученного интервала t (до 3000 с) имеют сложный вид (рис. 8): при малых t (больших i) имеется линейный участок, затем появляется минимум (соответствует области перегиба на $\lg i, \lg t$ -кривых) и далее $F(i)$ выходит на почти одинаковое постоянное значение для всех E_f . Постоянство $F(i)$ при больших t могло бы указывать на выполнение модели точечных дефектов. При больших t (сравнительно толстых оксидных пленках) величина $F(i)$ имеет то же

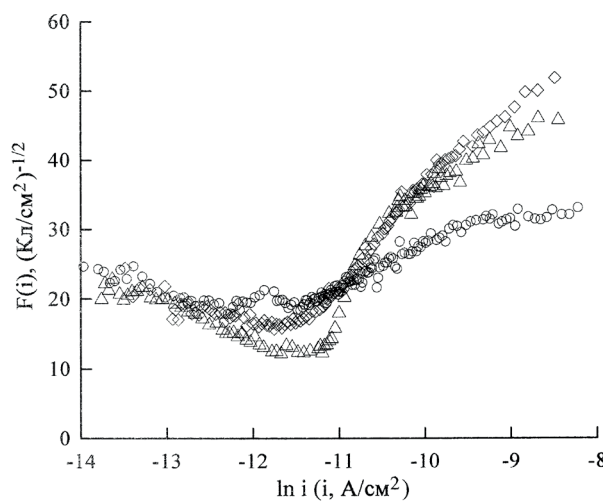


Рис. 8. Хроноамперограммы для $\text{Co}_2\text{Si}/0.5 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ в широком интервале времени, предобработка в 2 % HF. Потенциал E_p , В: (○) – 0.2; (◇) – 0.5; (△) – 1.0

значение $22-24 \text{ (Кл/см}^2\text{)}^{-1/2}$, что и при использовании предобработки в растворе 2 М КОН. Повидимому, при образовании более толстых пленок постепенно происходит обогащение оксида кобальтом также при предобработке электрода в 2 % HF или при этом образуются двухслойные структуры – слой SiO_2 и под ним слой, обогащенный оксидом кобальта.

4. Выводы

Проведенное исследование показало, что кинетика роста анодных оксидных пленок на силицидах кобальта в растворах серной кислоты заметно зависит от предварительной обработки поверхности электрода. Это согласуется с литературными данными, согласно которым присутствие нативной оксидной пленки и предобработка поверхности считаются важным фактором, влияющим на образование пассивных пленок [41, 42].

Показано, что многие результаты удовлетворительно описываются в рамках модели сильного поля. В первую очередь это относится к данным при небольших временах пассивации (до 30–50 с) без использования предобработки Co_2Si -электрода в щелочном растворе. Если перед началом пассивации поверхность силицида обогащена металлом (Co_2Si с предобработкой в растворе 2 М КОН), то при достаточно больших временах выполняется модель точечных дефектов.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Maurice V., Marcus P. Current developments of nanoscale insight into corrosion protection by passive oxide films. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. 2018;22(4): 156–167. <https://doi.org/10.1016/j.cossms.2018.05.004>
2. Шеин А. Б. *Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов*. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.
3. Schmidt C., Strehblow H.-H. The passivity of Fe/Si alloys in aqueous electrolytes at pH 5 and 9 studied by X-ray photoelectron spectroscopy and ion scatter-

ing spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998;145(3): 834–840. <https://doi.org/10.1149/1.1838353>

4. Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P. Passivity of metals. In: *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*. P. Marcus (ed.). CRC Press, Taylor & Francis Group; 2012. pp. 235–326.

5. Wolff U., Schneider F., Mummert K., Schultz L. Stability and electrochemical properties of passive layers on Fe-Si alloys. *Corrosion*. 2000;56(12): 1195–1201. <https://doi.org/10.5006/1.3280507>

6. Chen H., Ma Q., Shao X., Ma J., Huang B. X. Corrosion and microstructure of the metal silicide $(\text{Mo}_{1-x}\text{Nb}_x)_5\text{Si}_3$. *Corrosion Science*. 2013;70: 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.024>

7. Tang C., Wen F., Chen H., Liu J., Tao G., Xu N., Xue J. Corrosion characteristics of Fe_3Si intermetallic coatings prepared by molten salt infiltration in sulfuric acid solution. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;778: 972–981. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.198>

8. Hu L., Hu B., Gui, Y. Study on the melting and corrosion resistance of Fe-Cr-Si dual phase alloy. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2020;782(2): 022031. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/782/2/022031>

9. Zhang Y., Xiao J., Zhang Y., Liu W., Pei W., Zhao A., Zhang W., Zeng, L. The study on corrosion behavior and corrosion resistance of ultralow carbon high silicon iron-based alloy. *Materials Research Express*. 2021;8(2): 026504. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abdc52>

10. Шадрин К. В., Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Пассивация дисилицида хрома в кислых средах. *Вестник Пермского университета. Серия «Химия»*. 2021;11(3): 202–211. <https://doi.org/10.17072/2223-1838-2021-3-202-211>

11. Baklanov M. R., Badmaeva I. A., Donaton R. A., Sveshnikova L. L., Storm W., Maex K. Kinetics and mechanism of the etching of CoSi_2 in HF-based solutions. *Journal of the Electrochemical Society*. 1996;143(10): 3245–3251. <https://doi.org/10.1149/1.1837192>

12. Strehblow H.-H. Passivity of metals. In: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*. Vol. 8. R. C. Alkire (ed.). Wiley; 2002. pp. 271–374. <https://doi.org/10.1002/3527600787.ch4>

13. Пантелеева В. В., Шеин А. Б. Рост анодных оксидных пленок на моносилицидах металлов триады железа в сернокислом электролите. *Электрохимия*. 2014; 50(11): 1152–1159. <https://doi.org/10.7868/S0424857014110085>

14. Behazin M., Biesinger M. C., Noël J. J., Wren J. C. Comparative study of film formation on high-purity Co and Stellite-6: Probing the roles of a chromium oxide layer and gamma-radiation. *Corrosion Science*.

- 2012;63: 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.007>
15. Lutton K., Gusieva K., Ott N., Birbilis N., Scully J. R. Understanding multi-element alloy passivation in acidic solutions using operando methods. *Electrochemistry Communications*. 2017;80: 44–47. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.05.015>
16. Lutton Cwalina K., Ha H. M., Ott N., Reinke P., Birbilis N., Scully J. R. In operando analysis of passive film growth on Ni–Cr and Ni–Cr–Mo alloys in chloride solutions. *Journal of the Electrochemical Society*. 2019;166(11): C3241–C3253. <https://doi.org/10.1149/2.0261911jes>
17. Wang Z., Di-Franco F., Seyeux A., Zanna S., Maurice V., Marcus P. Passivation-induced physico-chemical alterations of the native surface oxide film on 316L austenitic stainless steel. *Journal of the Electrochemical Society*. 2019;166(11): C3376–C3388. <https://doi.org/10.1149/2.0321911jes>
18. Choudhary S., Thomas S., Macdonald D. D., Birbilis N. Growth kinetics of multi-oxide passive film formed upon the multi-principal element alloy Al-TiVCr: Effect of transpassive dissolution of V and Cr. *Journal of the Electrochemical Society*. 2021;168: 051506. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac0018>
19. Burstein G. T. Passivity and localized corrosion. In: *Corrosion. Vol. 1. Metal/Environment Reactions*. L. L. Shreir, R. A. Jarman, G. T. Burstein (eds.). Oxford: Butterworth–Heinemann; 1994. pp. 1:118–1:150. <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-052351-4.50013-3>
20. Zhang L., Macdonald D. D., Sikora E., Sikora J. On the kinetics of growth of anodic oxide films. *Journal of the Electrochemical Society*. 1998;145(3): 898–905. <https://doi.org/10.1149/1.1838364>
21. Кичигин В. И., Шеин А. Б. Влияние анодирования на кинетику выделения водорода на силицидах кобальта в растворе серной кислоты. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2017;19(3): 359–367. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2017.19/212>
22. Liu D. Q., Blackwood D. J. Mechanism and dissolution rates of anodic oxide films on silicon. *Electrochimica Acta*. 2013;105: 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.04.024>
23. Thissen P., Seitz O., Chabal Y. J. Wet chemical surface functionalization of oxide-free silicon. *Progress in Surface Science*. 2012;87(9–11): 272–290. <https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2012.10.003>
24. Seidel H., Csepregi L., Heuberger A., Baumgärtel H. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions. I. Orientation dependence and behavior of passivation layers. *Journal of the Electrochemical Society*. 1990;137(11): 3612–3626. <https://doi.org/10.1149/1.2086277>
25. Кичигин В. И., Шеин А. Б. Анодное поведение Co_2Si в растворах гидроксида калия. *Вестник Пермского ун-та. Серия «Химия»*. 2011;1(3): 4–14. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=17563295>
26. Сухотин А. М. (ред.). *Справочник по электрохимии*. Л.: Химия, 1981. 488 с.
27. Lohrengel M. M. Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 1993;11(6): 243–294. [https://doi.org/10.1016/0927-796X\(93\)90005-N](https://doi.org/10.1016/0927-796X(93)90005-N)
28. Vanhumbecq J. F., Proost J. Current understanding of Ti anodisation: fundamental, morphological, chemical and mechanical aspects. *Corrosion Reviews*. 2009;27: 117–204. <https://doi.org/10.1515/CORRREV.2009.27.3.117>
29. Macdonald D. D. The point defect model for the passive state. *Journal of the Electrochemical Society*. 1992;139(12): 3434–3449. <https://doi.org/10.1149/1.2069096>
30. Roh B., Macdonald D. D. Passivity of titanium: part II, the defect structure of the anodic oxide film. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2019;23: 1967–1979. <https://doi.org/10.1007/s10008-019-04254-0>
31. Bösing I., La Mantia F., Thöming J. Modeling of electrochemical oxide film growth - a PDM refinement. *Electrochimica Acta*. 2022;406: 139847. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.139847>
32. Seyeux A., Maurice V., Marcus P. Oxide film growth kinetics on metals and alloys. I. Physical model. *Journal of the Electrochemical Society*. 2013;160(6): C189–C196. <https://doi.org/10.1149/2.036306jes>
33. Momeni M., Behazin M., Wren J. C. Mass and charge balance (MCB) model simulations of current, oxide growth and dissolution during corrosion of Co-Cr alloy Stellite-6. *Journal of the Electrochemical Society*. 2016;163(3): C94–C105. <https://doi.org/10.1149/2.0721603jes>
34. Lutton K., Scully J. R. Kinetics of oxide growth of passive films on transition metals. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry*. 2018;284–290. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13576-0>
35. Burstein G. T., Davenport A. J. The current-time relationship during anodic oxide film growth under high electric field. *Journal of the Electrochemical Society*. 1989;136(4): 936–941. <https://doi.org/10.1149/1.2096890>
36. Franssila S. *Introduction to Microfabrication*. John Wiley & Sons; 2010. 518 p. <https://doi.org/10.1002/9781119990413>
37. Nascimento M. L. F., Zanotto E. D. Diffusion processes in vitreous silica revisited. *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*. 2007;48(4): 201–217. Режим доступа: <https://www.ingentaconnect.com/contentone/sgt/ejgst/2007/00000048/00000004/art00001>

38. Koel G. J., Gellings P. J. The contribution of different types of point defects to diffusion in CoO and NiO during oxidation of the metals. *Oxidation of Metals*. 1972;5: 185–203. <https://doi.org/10.1007/BF00609658>

39. Разина Н. Ф. *Оксидные электроды в водных растворах*. Алма-Ата: Наука, 1982. 160 с.

40. Deml A. M., Holder A. M., O'Hayre R. P., Musgrave C. B. Intrinsic material properties dictating oxygen vacancy formation energetics in metal oxides. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2015;6(10): 1948–1953. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b00710>

41. Vargas R., Carvajal D., Galavis B., Maimone A., Madriz L., Scharifker B. R. High-field growth of semi-conducting anodic oxide films on metal surfaces for photocatalytic application. *International Journal of Photoenergy*. 2019: 2571906. <https://doi.org/10.1155/2019/2571906>

42. Ma L., Pascalidou E.-M., Wiame F., Zanna S., Maurice V., Marcus P. Passivation mechanisms and

pre-oxidation effects on model surfaces of FeCrNi austenitic stainless steel. *Corrosion Science*. 2020;167: 108483. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2020.108483>

Информация об авторах

Шеин Анатолий Борисович, д. х. н., профессор, зав. кафедрой физической химии химического факультета, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>
ashein@psu.ru

Кичигин Владимир Иванович, к. х. н., с. н. с. кафедры физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (Пермь, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>
kichigin@psu.ru.

Поступила в редакцию 27.05.2022; одобрена после рецензирования 04.07.2022; принята к публикации 15.09.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.