

ГЕТЕРОГЕННОЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И РАЗВИТИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПРИ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ СПЛАВОВ

Обзор

© 2016 О. А. Козадеров

*Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394018 Воронеж, Россия
e-mail: ok@chem.vsu.ru*

Поступила в редакцию 15.09.2016 г.

Аннотация. В обзоре дан анализ и проведено обобщение представленных в литературе данных, позволяющих сформулировать физико-химические предпосылки селективного растворения твердых бинарных металлических растворов и выявить основные особенности процесса. Приводятся современные представления о термодинамических причинах и кинетических закономерностях избирательного растворения сплавных систем.

Ключевые слова: сплав, селективное растворение, критическое состояние, фазовые превращения, нуклеация, спинодальный распад, развитие поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Гетерогенные физико-химические процессы макроскопического удаления материала с поверхности многокомпонентных, а иногда даже однокомпонентных конденсированных систем зачастую приобретают избирательный характер. В основе селективности таких процессов лежат термодинамические различия компонентов, которые формируют структурную, фазовую или химическую неоднородность системы. Именно они определяют возможность трансформации ее наименее устойчивой составляющей в ходе массообмена с контактирующей средой.

Избирательность механического, теплового или химического воздействия на материал определяют различные факторы. Высокотемпературная вакуумная дистилляция металлических расплавов обусловлена различием в упругостях пара компонентов [1—3]. В случае твердых гомогенных сплавов при их испарении в вакууме [4—6], лазерной сублимации [7] или окислении в агрессивной газовой среде [8], наряду с летучестью, дополнительным фактором селективности процесса является относительно высокая диффузионная подвижность атомов одного из компонентов. Селективное испарение, вызванное существенным различием теплофизических параметров, главным образом, температуры и энергии плавления компонентов, приво-

дит к нарушению стехиометрии состава плазмы при лазерной абляции многокомпонентных сплавов [9]. Анизотропия свойств поликристалла приводит к тому, что разные грани растворяются с различной скоростью [10], при этом дефекты атомного масштаба провоцируют появление так называемых ямок травления микронного масштаба и характерной формы.

Из-за заметного различия в термодинамических свойствах фазовых составляющих становится возможной избирательная коррозия гетерогенных сплавов, например, графитизация чугуна [11] или углеродистой стали [12, 13], структурно-селективное растворение никель-алюминиевых [14] и никель-кадмиевых [15] сплавов. В свою очередь, твердые гомогенные сплавы также могут подвергаться селективному химическому и электролитическому окислению в водных и водно-органических растворах, а также расплавах электролита вследствие значительной дифференциации компонентов по значению электродного потенциала в данной среде [16—20].

В наиболее общем случае процесс избирательного взаимодействия со средой характеризуется наложением фазового, структурного и химического аспектов. Помимо этого, такой процесс может быть осложнен протеканием побочных химических или электрохимических реакций на межфазной

поверхности с участием компонентов среды (газа, раствора), приводящих к образованию труднорастворимых соединений [21, 22].

Фундаментальные представления о закономерностях и механизме межфазного массообмена в условиях избирательного взаимодействия со средой наиболее развиты для процессов истинно селективного растворения (СР) твердых гомогенных двухкомпонентных металлических A, B -сплавов в водных растворах электролитов. Это обусловлено, прежде всего, необходимостью решения проблемы защиты сплавных конструкционных материалов от селективной коррозии. Такой процесс является причиной резкого и необратимого ухудшения механических свойств металлических сплавов, а зачастую приводит к их полному разрушению. Примерами служат процессы обесцинкования латуней [23—27], деникелизации медно-никелевых сплавов [28—30], деалюминификации бронз [31, 32] и другие. Кроме того, доказана определяющая роль СР в таких опасных процессах деградации конструкционных материалов, как межкристаллитная коррозия и коррозионное растрескивание [33—37].

Наряду с негативными эффектами СР сплавов активно изучается возможность применения процесса избирательного растворения двух- и многокомпонентных твердых растворов для получения высокоразвитых, микро- и нанопористых материалов [7, 35, 38—41]; наиболее известным примером является скелетный никель, синтезированный Реенем в начале прошлого века [42].

В настоящее время надежно установлено, что причиной морфологического развития поверхности

селективно растворяющегося сплава являются фазовые превращения с участием электроположительного компонента B , которые необратимо протекают в неравновесном поверхностном слое сплава при так называемых закритических условиях анодной поляризации или избирательной коррозии. Однако до сих пор продолжают исследованию по выявлению роли объемно- и поверхностно-диффузионных процессов в кинетике синтеза пористых металлов, оптимизации условий их получения и характеристики свойств, а также использованию в электрохимических технологиях и энергетике.

Обобщение современных литературных данных о физико-химических закономерностях гетерогенного фазообразования, сопровождающего селективное растворение гомогенного металлического сплава и приводящего к формированию высокоразвитого поверхностного слоя, и является целью данной работы.

1. КРИТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ СПЛАВА

Типичная квазистационарная поляризационная кривая активного селективного растворения гомогенного A, B -сплава, независимо от его состава и химической природы компонентов, состоит из двух участков: низкотокового и высокотокового (рис. 1). На первом участке скорость анодного процесса невелика и слабо зависит от потенциала, ибо контролируется объемно-диффузионным массопереносом по вакансионному механизму в условиях морфологической устойчивости поверхностного слоя сплава.



Рис. 1. Схематичные анодные поляризационные кривые:

(1) — металла A ; (2) — сплава A_xB_{1-x} ; (3) — сплава A_yB_{1-y} , $y \ll x$; (4) — металла B в водном растворе или расплаве электролита

Высокотоковый участок на сплавах, построенных на основе электроположительного компонента, практически совпадает с кривой анодного процесса на чистом металле B и наблюдается при потенциалах реакции выделения кислорода E_{O_2} [43]. Поверхность таких сплавов остается морфологически стабильной. Принципиальным отличием A , B -сплавов, богатых уже электроотрицательным компонентом A , является тот факт, что переход низкотокового участка в высокотоковый на таких сплавах обусловлен иными причинами, нежели начало электрохимического выделения O_2 , и отвечает так называемому критическому потенциалу $E_{cr} < E_{O_2}$. Если при $E < E_{cr}$ их селективное растворение не сопровождается сколь-либо заметными изменениями шероховатости поверхности, то в закритической области потенциалов $E > E_{cr}$ процесс приводит к значительному развитию поверхностного слоя, образованию микро- и нанопористой системы из питтингов, трещин, туннелей и каналов. Наличие такой структуры неоднократно подтверждалось различными методами изучения поверхности, включая измерение истинной площади поверхности [44], импедансометрию [45], сканирующую электронную микроскопию [46] и Оже-электронную спектроскопию [47] для целого ряда сплавных систем, в том числе Ag-Au [46, 48, 49], Cu-Au [8, 44, 50, 51], Ag-Pd [52], Cu-Pd [47], Zn-Cu [45, 53], Al-Cu [54], Mn-Cu [55], Mg-Cd [56], In-Sn [57], Zn-Ni [58], Cu-Pt [59].

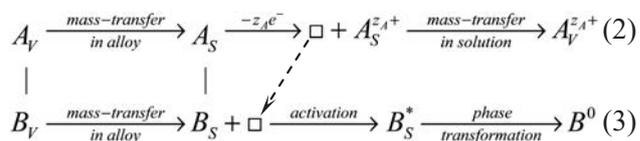
Многочисленные данные показывают, что закритическое селективное растворение гомогенных сплавов, а также фаз переменного и постоянного состава сопровождается не только морфологическими, но и фазовыми превращениями (ФП), в результате которых на электроде формируется высококоразвитая интерметаллическая A , B -фаза, обогащенная компонентом B , либо собственная фаза чистого компонента B^0 . СР с фазовым превращением является характерным для полифазных систем Zn-Cu [49, 60—62], Zn-Ag [19, 63], интерметаллидов Mg-Cu [19—22], а также для твердых растворов Ag-Au [46, 64], Cu-Au [45, 65].

Критерий термодинамической устойчивости бинарного твердого раствора к фазовым превращениям электрохимически инертного металла B может быть записан следующим образом [18, 66, 67]:

$$a_{B^*} > 1. \quad (1)$$

Здесь a_{B^*} — термодинамическая активность электроположительного компонента в неравновесном поверхностном слое. В соответствии с поло-

жениями равновесной химической термодинамики величина $a_B^S \leq 1$, однако повышение термодинамической активности металла B и последующая рекристаллизация его в собственную фазу обоснованы в [68—70] с привлечением методов неравновесной термодинамики и в рамках представлений о термодинамическом и кинетическом сопряжении физико-химических процессов с участием компонентов A , B -сплава по точечным дефектам структуры. Найдено, что вакансии \square выполняют роль промежуточных «частиц», способствуя перераспределению энергии Гиббса в высокодефектном поверхностном слое сплава и обеспечивая термодинамическое сопряжение двух параллельных процессов — анодного растворения электрохимически отрицательного компонента и изначально несамопроизвольного процесса ФП более благородного металла:



В [69] неравновесный поверхностный слой сплава моделируется совокупностью моноатомных слоев. Обобщенные химические потенциалы компонентов в j -том монослое μ_B^j и μ_A^j являются функциями не только давления, температуры и состава, но и дополнительной переменной ξ^{sj} . Она отражает неравновесность данного слоя, связанную с СР компонента A и в случае истинно селективного растворения в отсутствие релаксационных процессов в поверхностном слое измененного химического состава описывается наиболее простым соотношением:

$$\xi^{sj} = \int_0^\tau dn_{A_S^{z_A+}}(t). \quad (4)$$

Здесь τ — продолжительность СР, $n_{A_S^{z_A+}}$ — число молей металла A , перешедшего в раствор в ходе ионизации.

Предполагается, что при $\xi^{sj} < \xi_{cr}^{sj}$ термодинамическая активность $a_{B^*} < 1$, поэтому поверхностный слой устойчив по отношению к фазовым превращениям компонента B (рис. 2). Если же $\xi^{sj} > \xi_{cr}^{sj}$, то $a_{B^*} > 1$, и в поверхностном слое самопроизвольно и необратимо образуются микрокристаллы B^0 . Таким образом, постулируется существование некоторой «критической» степени дефектности поверхностного слоя, лишь с превышением которой рекристаллизация B в собственную фазу становится термодинамически возможной.

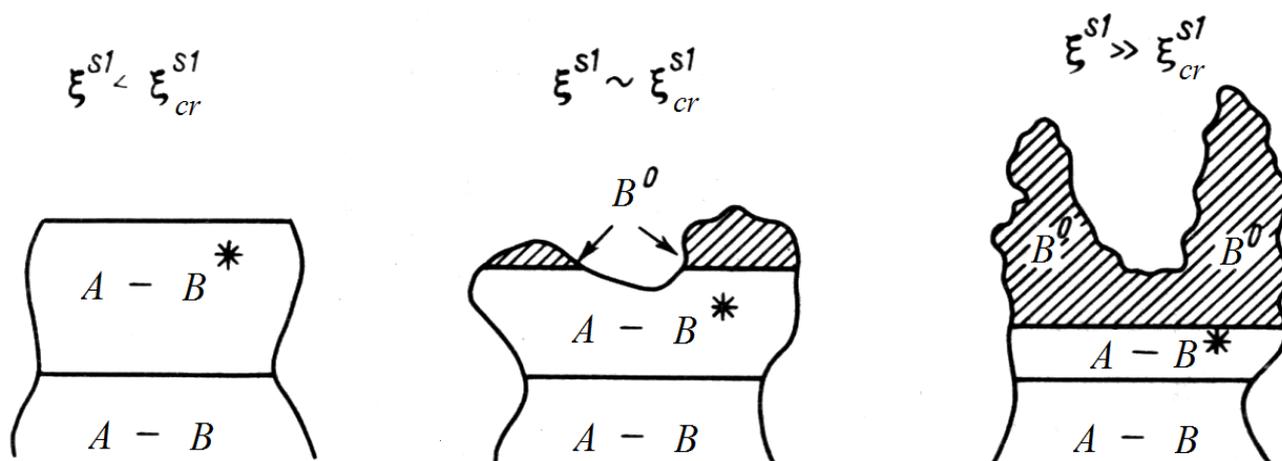


Рис. 2. Поверхность селективно растворяющегося A, B -сплава в докритическом, критическом и закритическом состоянии

Как следует из (4) и закона Фарадея, ξ^{s1} пропорциональна количеству электричества, пропущенного через электродную систему сплав/раствор электролита. Таким образом, можно говорить о существовании определенного критического заряда q_A^{cr} , пропускание которого является достаточным условием для начала фазового превращения и развития поверхности при СР.

Очевидно, что минимальное критическое количество A напрямую определяется кинетическими закономерностями его растворения из сплава. Иными словами, термодинамическая возможность превращений компонента B в поверхностном слое A, B -сплава обусловлена кинетикой растворения электрохимически отрицательного компонента. Показано [69], что для случая СР сплава с термодинамически устойчивым компонентом B и в отсутствие его ионов в растворе критический заряд в потенциодинамических условиях поляризации определяется соотношением

$$q_A^{cr} = \frac{1}{dE/dt} \int_{E(0)}^{E_{cr}} i_A(E) dE, \quad (5)$$

а в потенциостатических измерениях равен

$$q_A^{cr} = \int_0^{t_{cr}} i_A(t) dt. \quad (6)$$

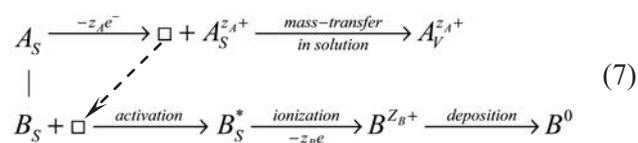
Поскольку плотность парциального тока растворения металла A из сплава i_A зависит от условий протекания этого процесса (например, гидродинамического режима, комплексообразования в растворе электролита, легирования сплава, температуры, скорости сканирования потенциала dE/dt), то параметры опыта должны непосредственно

влиять на морфологическую устойчивость поверхностного слоя и возможность фазового превращения компонента B . Феноменологические параметры E_{cr} и t_{cr} в таком случае должны иметь физический смысл потенциала и времени начала процесса ФП.

2. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ СПЛАВА

Рассмотрим подробнее возможные варианты реализации фазового перехода $B_S^* \rightarrow B^0$ в неравновесном поверхностном слое A, B -сплава [16—19, 71—76].

1. Ионизация атомов B_S^* и обратное осаждение образующихся ионов $B^{z_{B^+}}$ в собственную фазу B^0 :



В этом случае в ходе начального периода СР металла A из сплава его поверхность обогащается компонентом B . За счет сопряжения процессов с участием A и B по вакансиям [77] электроположительный компонент в неравновесном высокодефектном поверхностном слое сплава переходит в метастабильное состояние B_S^* с повышенной термодинамической активностью [19, 68]. Электродный потенциал реакции $B_S^* \rightleftharpoons B^{z_{B^+}}$ оказывается ниже равновесного потенциала реакции $B^{z_{B^+}} \rightleftharpoons B^0$, поэтому теперь растворяются оба компонента. В то же время ионы $B^{z_{B^+}}$ способны восстанавливаться на поверхности электрода с образованием фазы B^0 (рис. 3а). Такой процесс назы-

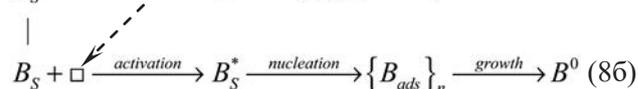
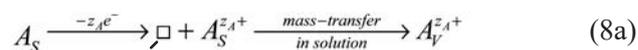
вается псевдоселективным растворением (ПСР) и экспериментально подтвержден для обесцинкования α -латуни в хлоридной среде [78, 79].

При $a_{B^*} > 1$ благоприятные условия для протекания ПСР сводятся к выполнению требования, согласно которому растворение сплава должно контролироваться окислением B , причем этот процесс должен протекать обратимо [19]. Вероятность псевдоселективного растворения сплава уменьшается при низких стационарных (при селективной коррозии) или анодных (в ходе электрохимического растворения) потенциалах A, B -сплава в данной среде, так как в этом случае исключается необходимое условие ПСР — переход компонента B в раствор.

2. Поверхностная диффузия ад-атомов B_s^* к местам формирования его собственной фазы B^0 (рис. 3б). Такой альтернативный путь фазового превращения реализуется только в случае истинно селективного растворения и предполагает образование адсорбированных атомов компонентов спла-

ва и их поверхностную диффузию или взаимодиффузию. Поверхностно-диффузионный контроль процесса СР подтверждается экспериментально с применением электрохимических, физических и микроскопических методов [80—84]. Возможны два механизма формирования собственной фазы B^0 :

а) нуклеация и рост новой фазы электроположительного металла B [85]:



б) спиnodальный распад двумерной фазы, состоящей из ад-атомов B и электролита, непосредственно контактирующего с поверхностным слоем сплава [71]:

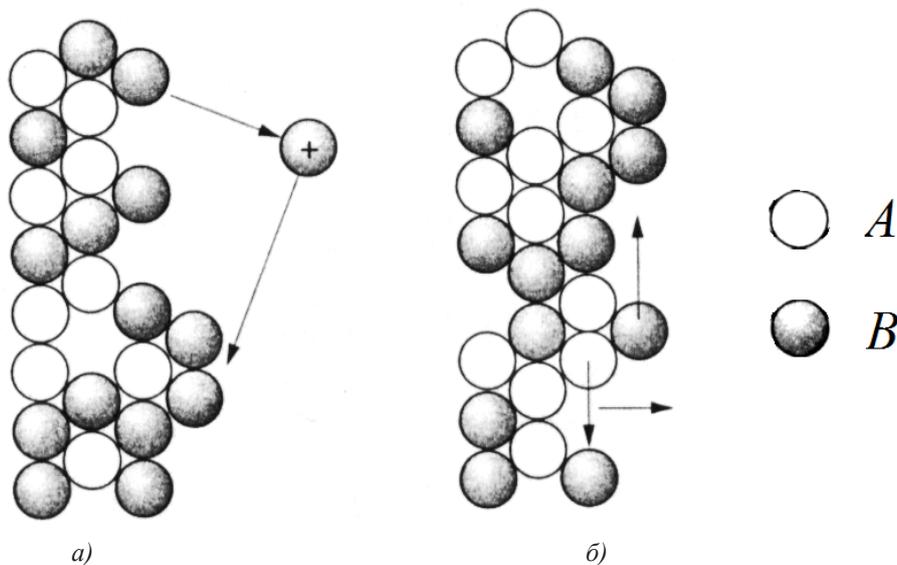
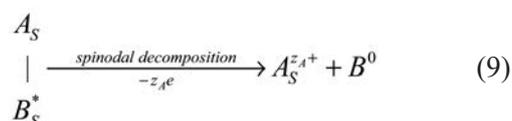


Рис. 3. Механизмы перехода B_s^* в собственную фазу [17]:

а) псевдоселективное растворение; б) фазовое превращение

В основе обоих механизмов лежит разрушение неравновесного поверхностного слоя, пересыщенного по вакансиям или ад-атомам B , с образованием фазы B^0 . Принципиальным отличием является то, что в случае нуклеации/роста фазовый переход требует преодоления энергетического барьера и является локализованным, в то время как спиnodальный распад системы является безактивационным и происходит равномерно по всей фазе [86, 87].

Реализация того или иного механизма распада любого пересыщенного раствора зависит от его состава, а также от параметров состояния системы [88]. Считается, что процесс нуклеации происходит в том случае, если система находится в метастабильном состоянии, соответствующем условию положительной второй производной энергии Гиббса по составу $\partial^2 G / \partial N_i^2 > 0$ (область II на рис. 4б). При этом распад твердого раствора не может сопровождаться непрерывным уменьшением свобод-

ной энергии [89]. Он оказывается возможным лишь в результате случайного и локализованного флуктуационного преодоления значительного энергетического барьера ΔG^* , отвечающего образованию критических по размеру зародышей новой фазы, которое сопровождается увеличением свободной энергии. Уменьшение свободной энергии происходит в процессе последующего спонтанного роста зародышей.

В свою очередь спинодальный распад характерен для систем, находящихся в лабильном, т. е. абсолютно неустойчивом состоянии, для которого выполняется условие $\partial^2 G / \partial N_i^2 < 0$ (область III на рис. 4б) [86—89]. Энергетический барьер нуклеации отсутствует, поэтому для начала коллективного и диффузионного роста фаз достаточно бесконечно малой флуктуации. Геометрическое место точек на фазовой диаграмме, которое разделяет области метастабильных и лабильных фаз, называется спинодалью (рис. 4).

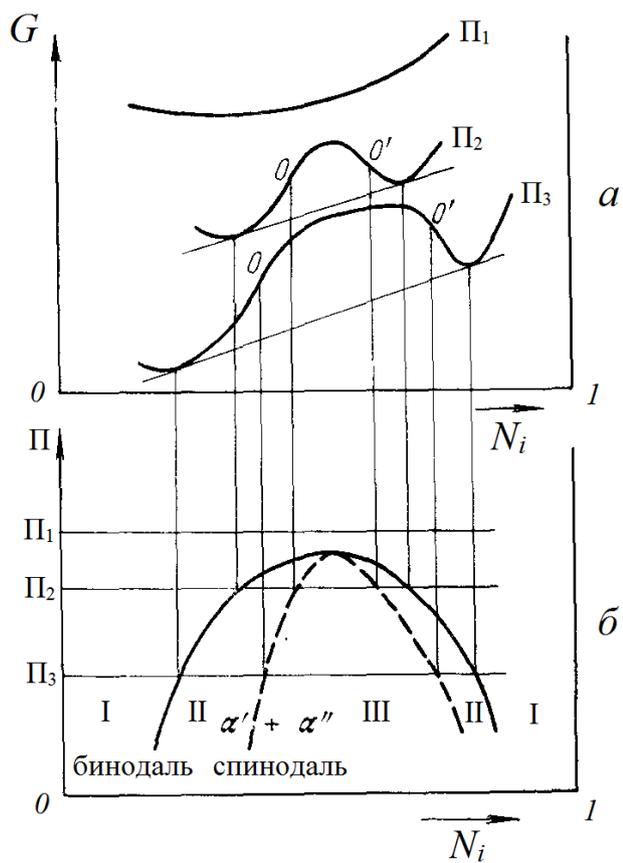


Рис. 4. (а) — Концентрационные зависимости энергии Гиббса при разных значениях параметра состояния П. Точки *O* и *O'* отвечают перегибу на G, N_i -кривой; (б) — Диаграмма состояния, состоящая из областей стабильности (I), метастабильности (II) и лабильности (III) однофазной двухкомпонентной системы [89]

Спинодальный распад развивается только при достаточно резком изменении термодинамического параметра П (например, при закалке твердого сплава), когда система подвергается быстрому и сильному отклонению от равновесия [90]. В случае селективного растворения *A, B*-сплава таким параметром, вероятно, может служить электродный потенциал. Действительно, резкий сдвиг *E* в анодную сторону, в принципе, может привести к быстрому и существенному пересыщению поверхностного слоя ад-атомами металла *B* за счет ускоренного СР и переходу из области стабильности I в область абсолютной неустойчивости III (рис. 4).

Какая же фаза подвергается спинодальному распаду в таком случае? Согласно [71] формирование нанопористого электроположительного металла (например, золота при СР *Ag, Au*-сплавов) является результатом самопроизвольного необратимого разделения монослойного двумерного регулярного «раствора», состоящего из адсорбированных атомов металла *B* и электролита, непосредственно контактирующего с поверхностным слоем сплава [71]. Термодинамическое моделирование такого двумерного раствора на примере системы *Ag-Au* позволило оценить растворимость золота в электролите на уровне 10^{-5} ат.%. Авторы [71] интерпретируют эту величину как равновесную концентрацию ад-атомов *B* на поверхности сплава в отсутствие СР, отвечающую состоянию динамического равновесия ад-атомов между положениями «край ступени» и «терраса», отличающимися энергией связи атома с подложкой.

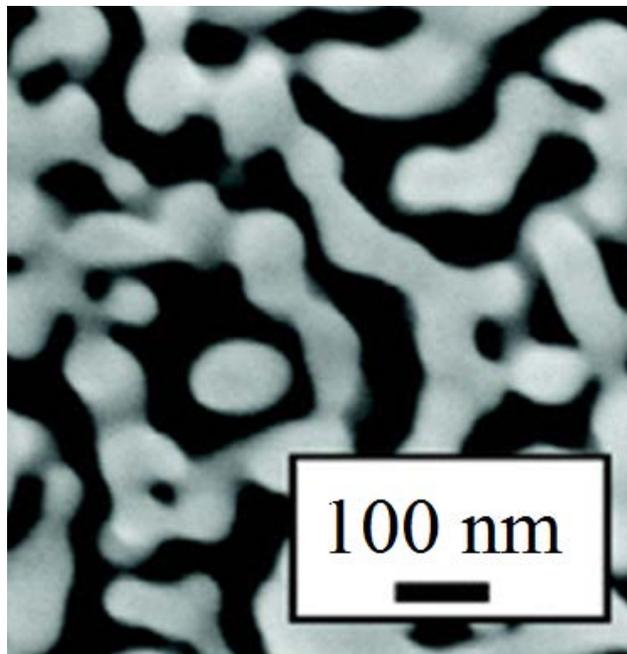
В условиях СР концентрация ад-атомов золота в поверхностном слое существенно превышает равновесное значение, причем, по мнению авторов [71], свободная энергия участков поверхности с высокой степенью пересыщения по ад-атомам лежит ниже спинодали, т. е. они находятся не в метастабильном, а в лабильном состоянии. Согласно термодинамике спинодального распада [90], бесконечно малые локальные флуктуации состава вблизи таких участков приводят к резкому снижению свободной энергии системы. При этом становится термодинамически возможным массоперенос против градиента концентрации — так называемая «восходящая диффузия» [76, 86, 87, 90], способствующая агрегации ад-атомов, формированию островков собственной фазы B^0 , открытию нижележащих слоев сплава для контакта с электролитом и дальнейшему селективному травлению твердого раствора с образованием нанопористой структуры.

Особенностью спинодального распада является формирование неоднородного, модулированного, периодического распределения концентраций [86, 87, 89—91]. Концентрационное поле, формируемое в таком процессе, имеет характерный вид



а)

лабиринтных структур (рис. 5а). Показательно, что структура нанопористых металлов, полученных в результате длительного, глубокого селективного растворения гомогенных сплавов, зачастую имеет аналогичный вид (рис. 5б).



б)

Рис. 5. (а) — Поле уровня концентраций при спинодальном распаде [91]; (б) — СЭМ-микрофотография образца нанопористого золота, полученного селективным растворением сплава $Ag_{30}Au$ в HNO_3 (конц.) в течение 24 ч [97]

Согласно квази-атомистической модели развития поверхности по механизму спинодального распада при СР гомогенного сплава [71], из-за чрезвычайно низкой растворимости атомов золота в электролите лабильным является поверхностный слой Ag, Au-сплава любого состава при любых потенциалах, так как является сильно пересыщенным и далеким от равновесия. Однако это противоречит концепции критической поверхности и экспериментально наблюдаемому критическому потенциалу, лишь при превышении которого становится возможным фазовый переход $B_s^* \rightarrow B^0$.

Очевидно, что пересыщение поверхностного слоя по ад-атомам B происходит на самом деле не мгновенно. Для этого недостаточно существенного импульсного облагораживания электродного потенциала, ибо требуется еще и растворение определенного количества электроотрицательного компонента, протекающее с конечной скоростью. Согласно [90] с ростом скорости пересыщения фазы вероятность протекания ее необратимого распада увеличивается в ряду: гетерогенная нуклеация \rightarrow гомогенная нуклеация \rightarrow спинодальный распад. Переход

от сугубо нуклеационного фазового перехода к спинодальному распаду при увеличении степени пересыщения неравновесной системы термодинамически описан в [92]. Кроме того, существует и переходный режим «спинодальной нуклеации» [93—95], когда оба механизма реализуются одновременно, и оценить вклад каждого из них — достаточно сложная задача.

Можно предположить, что на начальном этапе СР при небольшом превышении критического потенциала, когда пересыщение невелико, реализуется механизм нуклеации/роста. Вероятность такого механизма возрастает в случае тугоплавких сплавов, например, систем Ag-Au и Cu-Pd [96], компоненты которых характеризуются достаточно низкой диффузионной подвижностью, вследствие чего энергетический барьер зародышеобразования будет значительным.

Если же потенциал сплава существенно превышает критическое значение, и (или) процесс СР является достаточно длительным, то концентрация ад-атомов — увеличивается, а энергетический барьер — снижается, причем настолько, что система

переходит в область лабильного состояния. В таком случае формирование фазы электроположительного металла, скорее всего, идет по пути спинодального распада. Учитывая, что нанопористые металлы обычно получают травлением сплавов в агрессивной среде [33, 39, 97], когда селективная коррозия протекает при значительном отклонении от E_{cr} , причем в течение не менее нескольких часов, неудивительным является тот факт, что наблюдаемая микроскопическая картина отвечает лабиринтным структурам, присущим спинодальному распаду (рис. 5).

При этом конечная морфология сплавов, распавшихся по различным механизмам, может не отличаться [75]. Так, модулированная структура может возникнуть и в результате нуклеации/роста [98]. Следовательно, периодичность структуры не является надежным критерием спинодального распада. Кроме того, формирование лабиринтных, взаимосвязанных релаксационных структур также возможно по механизму зародышеобразования [99]. Таким образом, однозначный ответ на вопрос о механизме ФП по результатам визуального анализа формирующейся микроструктуры может быть получен далеко не всегда.

Имеется ряд дополнительных факторов, позволяющих с определенной долей уверенности считать нуклеационный механизм более вероятным, нежели спинодальный распад, по крайней мере, на начальном этапе СР и при относительно небольшом превышении критического потенциала.

Во-первых, необратимый переход из метастабильного, высокодефектного, энергонасыщенного B^* -состояния, обусловленного ионизацией металла A из поверхностного слоя сплава, в устойчивую B^0 -фазу, не требует предположения о формировании гипотетического пересыщенного регулярного двумерного «раствора» ад-атомов B в пленке электролите монослойной толщины, контактирующим в растворяющемся A , B -сплавом. Согласно [100] фазовый переход $B_s^* \rightarrow B^0$ при электрохимически обратимом, диффузионно-контролируемом СР становится термодинамически возможным, если достигнута некоторая критическая степень внешнего воздействия и связанная с ней критическая степень удаления поверхностного слоя от равновесия. Показано, что при этом нарушается стационарность неравновесного состояния поверхностного слоя, поддерживаемая при докритическом СР за счет равенства производства энтропии S в системе и ее

потока в окружающую среду $\frac{d_i S}{dt} = -\frac{d_e S}{dt} > 0$. При

$E < E_{cr}$ скорость ионизации компонента A невелика, и появляющиеся вакансии преимущественно гибнут на стоках. По мере приближения к критическим значениям потенциала и пропущенного заряда растворение металла A ускоряется, и вакансии постепенно насыщают поверхностный слой. При $E > E_{cr}$ связанный с этим насыщением экспорт S во внешнюю среду становится столь значительным, что превысит ее производство внутри системы:

$$\left| \frac{d_e S}{dt} \right| > \left| \frac{d_i S}{dt} \right|. \quad (10)$$

Общее снижение энтропии в системе способно привести к ее упорядочиванию, например, посредством фазовой перегруппировки электроположительного компонента. За счет сопряжения процессов (8а) и (8б) свободная энергия ад-атомов B повышается, и становится возможным образование зародышей, а затем и появление собственной фазы B^0 . С учетом взаимосвязи фазового состава и морфологического состояния поверхностного слоя неравенство (10) можно рассматривать как термодинамическое обоснование процесса развития поверхности сплава в условиях его электрохимически обратимого СР.

Во-вторых, немаловажной является и возможность реорганизации неравновесного поверхностного слоя, экспериментально подтверждаемая на системах Ag-Au, построенных на основе серебра. Действительно, после прекращения докритической анодной поляризации термодинамические активности компонентов, находящихся на поверхности и в объеме сплава, постепенно выравниваются [101—105]. В рамках термодинамической модели ФП такую релаксацию можно объяснить нарушением стационарности неравновесного поверхностного слоя [100], вызванным дисбалансом между производством и потоком энтропии: «деградация» компонента A с образованием ионов, электронов и вакансий больше не компенсирует его поступление из глубины сплава к поверхности за счет взаимодиффузии. Спинодальный распад не соотносится с явлением реорганизации, так как предполагает переход системы не в метастабильное, способное к релаксации в исходное или близкое таковому состояние, а только в абсолютно неустойчивое состояние, причем при любых, даже при докритических потенциалах [71]. В то же время «рассасывание» флуктуаций в метастабильном состоянии является термодинамически обусловленным [91].

В-третьих, диффузионный массоперенос в твердой фазе сплава, подтверждаемый многочис-

ленными экспериментами, полностью отвергается в модели спинодального распада [71, 106], представляющей, по сути, модель послойного травливания металла *A* с образованием абсолютно неустойчивого высококонцентрированного адсорбционного слоя атомов *B*. Учитывая, что в таком случае объемная твердофазная диффузия не может быть скоростью-определяющей стадией СР в принципе, объяснить характерную форму катодных анодных хронограмм процесса не представляется возможным. Кроме того, авторы [71, 106] в качестве лимитирующей стадии рассматривают лишь перенос заряда. Однако в таком случае согласно [100] при селективном растворении *A*, *B*-сплава с высокой электрохимической поляризацией баланс между производством и потоком энтропии поддерживается не за счет процессов переноса в диффузионной зоне, которая теперь вообще не возникает, а из-за существования анодного перенапряжения электродной реакции. Вследствие необратимости процесса растворения небольшое изменение концентрации неравновесных вакансий вызывает резкое изменение скорости ионизации, и сплав растворяется равномерно, а процесс СР в принципе не должен сопровождаться фазовыми превращениями в поверхностном слое.

3. КИНЕТИКА РАЗВИТИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ СПЛАВА

Характер морфологических изменений поверхности твердого электрода при электрохимическом воздействии зависит, прежде всего, от вида поляризации. В случае катодного выделения металлов обычно происходит увеличение шероховатости во времени [107—109]. Структура поверхности электроосажденного металла может меняться в процессе осаждения от ступенчатой к сильноразупорядоченной [110]. При анодном растворении металла обычно происходит снижение шероховатости поверхности, но лишь, если первоначально она была достаточно большой. При этом как катодные, так и анодные процессы часто приводят к формированию периодической или фрактальной структуры на поверхности металлов [107, 109], сплавов [111] и интерметаллидов [112]. В работе [113] показана взаимосвязь между кинетическими параметрами коррозионного процесса и эволюцией межфазной шероховатости корродирующей поверхности. Развитый подход дает возможность предсказать характер взаимовлияния между кинетикой коррозии и морфологическими особенностями границы раздела металл/раствор.

Изменение микрорельефа электрода определяется характером распределения скорости (силы тока) растворения или осаждения по его поверхности. Различают три случая такого распределения [114]: 1) первичное распределение тока, соответствующее распределению электрического поля между шероховатым исследуемым электродом и идеально гладким противоэлектродом; 2) вторичное распределение тока, соответствующее распределению электрического поля с учетом поляризации электрода; 3) третичное распределение тока, отвечающее контролю процесса массопереносом в приэлектродном слое. В обзоре [114] теоретически показано, что при всех видах распределения тока сильношероховатые поверхности сглаживаются или растут быстрее слабошероховатых. Качественно это объясняется тем, что чем больше кривизна поверхности, тем сильнее напряженность электрического поля на выступах.

Аналогичное объяснение механизма роста шероховатости электрода при закритическом СР гомогенного сплава дается в объемно-диффузионной модели развития поверхности [17]. Если массоперенос электроотрицательного компонента в поверхностном слое твердого сплава лимитирует скорость селективного растворения, то электродная поверхность, будучи изначально геометрически неоднородной, морфологически дестабилизируется из-за различия в скорости ионизации металла *A* с выступов и впадин. Такой подход не объясняет возникновение критического потенциала, так как не учитывает вакансионный механизм ускоренной взаимодиффузии компонентов в высокодефектном неравновесном поверхностном слое *A*, *B*-сплава, а также не принимает во внимание поверхностно-диффузионный массоперенос адсорбированных атомов. Согласно данным по СР серебра из пленочных сплавов тернарной системы *Ag-Au-Pd* различной кривизны [115], скорость растворения серебра с выступов действительно выше, чем из впадин, однако это вызвано, главным образом, различием в механическом напряжении участков пленки, характеризующихся положительной и отрицательной кривизной.

Развитие поверхности и формирование пористой структуры можно, видимо, описать с позиций пустотной нуклеации, приводящей к коалесценции вакансий с образованием трещин, туннелей и иных протяженных дефектов. Подобный механизм реализуется, вероятно, при вакуумном испарении бинарных сплавов [5, 6], в том числе при лазерном воздействии [7], когда из-за различий в подвижности атомов компонентов при твердофазной взаим-

ной диффузии возникают эффекты Киркендалла и Френкеля, приводящие соответственно к смещению межфазной границы и возникновению пористости в поверхностном слое сплава [116]. Вероятно, наиболее корректным является учет как повышенной вакансионной дефектности, термодинамически обуславливающей ФП, так и образование ад-атомов электроположительного компонента. При постановке задачи по поиску закономерностей изменения морфологических параметров во времени необходимо принимать во внимание, что характер эволюционных изменений шероховатости электрода определяется кинетикой СР.

В предположении о реализации процесса ФП по пути спинодального распада в [71, 106] развитие поверхности при СР рассматривается как результат одновременного протекания ионизации атомов компонента A , накопления и поверхностной диффузии ад-атомов компонента B . Такой подход представляется вполне оправданным и для механизма нуклеации/роста, однако он не предполагает формирование диффузионной зоны в фазе сплава. Как следствие, поток вещества, связанный с селективным растворением электроотрицательного металла, описывается в [71, 106] исключительно уравнением электрохимической кинетики Батлера-Фольмера; возможность реализации иных диффузионно-кинетических режимов не рассматривается. Компьютерное моделирование процесса развития поверхности в результате спинодального распада монослоя бинарного сплава с применением методов конечных элементов [74] и Монте-Карло [71] также не принимает во внимание объемно-диффузионный характер кинетических ограничений СР. Очевидно, это не позволяет корректно объяснить характерное транзитное поведение A , B -сплава в потенциостатических условиях анодной поляризации.

Кроме того, согласно [71, 74] поверхность сплава морфологически развивается в ходе формирования островков электроположительного компонента, причем этот процесс подчиняется уравнению «восходящей диффузии» Кана—Хилларда [86, 87], которое справедливо в рамках концепции спинодального распада, но неприменимо для нуклеационного механизма фазового превращения. Иными словами, данный подход к описанию развития шероховатости при закритическом СР предполагает мгновенное пересыщение поверхностного слоя по ад-атомам, но не учитывает подтверждаемое экспериментально [117—120] формирование вакансий и постепенное насыщение ими твердофазной диффузионной зоны.

Представляется вероятным, что на поверхности растворяющегося сплава происходит накопление как дефектов, так и ад-атомов, а при превышении критического потенциала возможна реализация обоих механизмов ФП. Изменение характера фазообразования от нуклеационного на спинодальный определяется степенью пересыщения поверхностного слоя по ад-атомам. При этом знак второй производной энергии Гиббса системы определяет знак эффективного коэффициента поверхностной диффузии [75, 89], который изменяется с положительного (при нуклеации) на отрицательный (при спинодальном распаде). Соответственно направление поверхностно-диффузионного массопотока меняется с классического нисходящего (вдоль градиента концентрации) на восходящий (против градиента концентрации).

Очевидно, что при небольших пересыщениях поверхностного слоя по вакансиям \square и ад-атомам B , когда отклонение электродного потенциала и заряда от критических значений невелико, кинетика развития поверхности может быть описана с позиций гетерогенного зародышеобразования, осложненного диффузионным массопереносом в твердой фазе сплава.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При достижении критического анодного потенциала E_{cr} и пропускании через электрод критического заряда q_A^{cr} неравновесный поверхностный слой селективно растворяющегося гомогенного сплава переходит в пограничное, критическое состояние, отвечающее началу фазовых и морфологических превращений. Такое состояние обусловлено термодинамическим сопряжением процессов с участием компонентов сплава по вакансиям, концентрация которых при пропускании заряда $Q_A = q_A^{cr}$ отвечает критическому уровню дефектности поверхностного слоя.

Фазовые превращения в поверхностном слое сплава при закритических условиях анодной поляризации термодинамически обусловлены пересыщением по вакансиям и ад-атомам электроположительного компонента. Механизм процесса ФП определяется степенью пересыщения неравновесного поверхностного слоя. При небольшом превышении E_{cr} и q_A^{cr} процесс, скорее всего, протекает по механизму нуклеации/роста фазы электроположительного компонента, в то время как в глубоких закритических режимах может наблюдаться спинодальный распад поверхностного слоя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ali S. T., Srinivas Rao K., Laxman C., Munirathnam N. R., Prakash T. L. // *Separ. Purif. Tech.*, 2012, vol. 85, pp. 178—182.
2. Zhang C., Jiang W. L., Yang B., Liu D. C., Xu B. Q., Yang H. W. // *Fluid Phase Equilibria*, 2015, vol. 405, pp. 68—72.
3. Ma Y., Qiu K. // *Vacuum*, 2014, vol. 106, pp. 5—10.
4. Troiani H. E., Baruj A. // *Mater. Sci. Eng. A*, 2007, vol. 454—455, pp. 441—445.
5. Sun Y., Ren Y. // *Vacuum*, 2015, vol. 122, part A, pp. 215—217.
6. Sun Y., Ren Y., Yang K. // *Mater. Lett.*, 2016, vol. 165, pp. 1—4.
7. Мурзин С. П. // *Компьютерная оптика*, 2011, т. 35, № 2, с. 175—179.
8. Pickering H. W., Kim Y. S. // *Corrosion Science*, 1982, vol. 22, № 7, pp. 621—635.
9. Pershin S. M., Lednev V. N., Bunkin A. F. // *Phys. Wave Phen*, 2011, vol. 19, № 4, p. 261—274.
10. Сангвал К. *Травление кристаллов: теория, эксперимент, применение*. Москва, Мир, 1990, 492 с.
11. Ahmad Z. *Principles of corrosion engineering and corrosion control*. Oxford (UK), Butterworth-Heinemann, 2006, 656 p.
12. Реформатская И. И., Завьялов В. В., Подобаев А. Н., Ащеулова И. И., Сульженко А. Н. // *Защита металлов*, 1999, т. 35, № 5, с. 472—480.
13. Тарасова Н. В., Салтыков С. Н. // *Успехи современного естествознания*, 2007, № 5, с. 105—107.
14. Culpan E. A., Foley A. G. // *J. Mater. Sci.*, 1982, vol. 17, № 4, pp. 953—964.
15. Степанов А. Н., Казаринов И. А., Чеботарев А. В. // *Электрохимия*, 1999, т. 35, № 8, с. 978—981.
16. Bard A. J., Stratmann M., Frankel G. S. *Encyclopedia of electrochemistry. Vol. 4. Corrosion and oxide films*. Weinheim (Germany), Wiley-VCH, 2003, 755 p.
17. Landolt D. *Corrosion and surface chemistry of metals*. Lausanne (Switzerland), EPFL Press, 2007, 632 p.
18. Маршаков И. К. *Термодинамика и коррозия сплавов*. Воронеж, изд-во Воронеж. ун-та, 1983, 168 с.
19. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю., Боков Г. А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*. Воронеж, изд-во Воронеж. ун-та, 1988, 208 с.
20. Кеше Г. *Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы*. Москва, Металлургия, 1984, 400 с.
21. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., Kuznetsova T. // *Corrosion Science*, 2007, vol. 49, № 12, pp. 4523—4541.
22. Vvedenskii A., Grushevskaya S. // *Corrosion Science*, 2003, vol. 45, № 10, pp. 2391—2413.
23. Revie R. W. *Uhlig's Corrosion Handbook*. Hoboken (USA), Wiley, 2011, 1296 p.
24. Selvaraj S., Ponmariappan S., Natesan M., Palaniswamy N. // *Corrosion Reviews*, 2011, vol. 21, № 1, pp. 41—74.
25. Burzyńska L., Maraszewska A., Zembura Z. // *Corrosion Science*, 1996, vol. 38, № 2, pp. 337—347.
26. Sohn S., Kang T. // *J. Alloys Compounds*, 2002, vol. 335, № 1—2, pp. 281—289.
27. Assouli B., Srhiri A., Idrissi H. // *NDT & E International*, 2003, vol. 36, № 2, pp. 117—126.
28. Liberto R. C.N., Magnabosco R., Alonso-Falleiros N. // *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, № 5, pp. 1976—1982.
29. Abraham G. J., Kain V., Dey G. K. // *Engineering Failure Analysis*, 2009, vol. 16, № 3, pp. 934—943.
30. Zhu X., Lei T. // *Corrosion Science*, 2002, vol. 44, № 1, pp. 67—79.
31. Chen Y., Qi D. M., Wang H. P., Xu Z., Yi C. X., Zhang Z. // *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, № 11, pp. 9056—9072.
32. Ghali E. *Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing*. Hoboken (USA), Wiley, 2010, 719 p.
33. Chen-Wiegart Y.K., Wang S., McNulty I., Dunand D. C. // *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, № 15, pp. 5561—5570.
34. Newman R. C., Senior N. A. // *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, № 4, pp. 1541—1544.
35. Newman R. C. *Dealloying*. In book: *Shreir's Corrosion*. Oxford (UK), Elsevier, 2010, p. 801—809.
36. Parthasarathi A., Polan N. W. // *Metallurgical Transactions A*, 1982, vol. 13, № 11, pp. 2027—2033.
37. Sieradzki K., Kim J. S., Cole A. T., Newman R. C. // *J. Electrochem. Soc.*, 1987, vol. 134, № 7, pp. 1635—1639.
38. Chen L., Lang X., Chen M. *Dealloyed nanoporous metals*. In book: *Nanoporous materials. Synthesis and applications*. New-York (USA), CRC Press, 2013, p. 125—182.
39. Wittstock A., Biener J., Erlebacher J., Bäumer M. *Nanoporous gold: from an ancient technology to a high-tech material*. Cambridge (UK), RSC Publ., 2012, 252 p.
40. Erlebacher J. *Dealloying of binary alloys evolution of nanoporosity*. In book: *Dekker encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. New-York (USA), CRC Press, 2004, p. 893—902.
41. Qiu H.-J., Peng L., Li X., Xu H. T., Wang Y. // *Corrosion Science*, 2015, vol. 92, pp. 16—31.
42. Raney M. *Method of producing finely divided nickel*. U. S. Patent, № 1628190, 1927.
43. Gerischer H., Rickert H. // *Z. Metallkunde*, 1955, bd. 46, № 9, pp. 681—689.
44. Pickering H. W. // *J. Electrochem. Soc.*, 1968, vol. 115, № 7, pp. 690—694.
45. Pickering H. W., Byrne P. J. // *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118, № 2, pp. 209—215.
46. Forty A. J. // *Gold. Bull.*, 1981, vol. 14, № 1, pp. 25—35.

47. Kabius B., Kaiser H., Kaesche H. // *Proc. Electrochem. Soc.*, 1986, vol. 86, № 7, pp. 562—573.
48. Forty A. J., Rowlands G. // *Phil. Mag.*, 1981, vol. 43A, № 1, pp. 171—188.
49. Forty A. I., Durkin P. // *Phil. Mag.*, 1980, vol. 42, № 3, pp. 295—318.
50. Swann P. R. // *Corrosion*, 1969, vol. 25, № 4, pp. 147—150.
51. Wu Y. C., Pickering H. W., Gregory D. S., Geh S., Sakurai T. // *Surf. Sci.*, 1991, vol. 246, № 1, pp. 468—476.
52. Landolt D. // *Surf. Interface Analysis*, 1990, vol. 15, № 7, pp. 395—404.
53. Pickering H. W., Byrne P. J. // *J. Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, № 11, pp. 1492—1496.
54. Pryor M. I., Fister I. C. // *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, № 6, pp. 1230—1235.
55. Keir D. S., Pryor M. I. // *J. Electrochem. Soc.*, 1980, vol. 127, № 10, pp. 2138—2144.
56. Gardiazabal J. I., Galvele J. R. // *J. Electrochem. Soc.*, 1980, vol. 127, № 2, pp. 255—258.
57. Kaiser H. // *Werkst. Korros.*, 1989, bd. 40, № 1, pp. 1—6.
58. Stein M., Owens S. P., Pickering H. W., Weil K. G. // *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, № 1—2, pp. 223—226.
59. Pugh D. V., Dursun A., Corcoran S. G. // *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, № 11, pp. B455—B459.
60. Маршаков И. К. // *Коррозия и защита от коррозии. Итоги науки и техники. Сб. науч. тр.*, М.: ВИНТИ АН СССР, 1971, т. 1, с. 138—155.
61. Маршаков И. К., Богданов В. П. // *Журн. физ. хим.*, 1963, т. 37, № 12, с. 2767—2769.
62. Маршаков И. К., Вязовикина Н. В. // *Защита металлов*, 1978, т. 14, № 4, с. 410—415.
63. Лосев В. В., Пчельников А. П. // *Электрохимия. Итоги науки и техники. Сб. науч. тр.*, М.: ВИНТИ АН СССР, 1979, т. 15, с. 62—131.
64. Вязовикина Н. В., Маршаков И. К. // *Защита металлов*, 1979, т. 15, № 6, с. 656—660.
65. Hultquist G., Negro H. // *Corrosion Sci.*, 1984, vol. 24, № 9, pp. 789—805.
66. Кан Р. У., Хаазен П. *Физическое металловедение*. М.: Металлургия, 1987, т. 1, 640 с.
67. Кристиан Дж. *Теория превращений в металлах и сплавах*. М.: Мир, 1978, ч. 1, 806 с.
68. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // *Электрохимия*, 1994, т. 30, № 4, с. 544—565.
69. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // *Защита металлов*, 1991, т. 27, № 1, с. 3—12.
70. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // *Защита металлов*, 1991, т. 27, № 6, с. 883—891.
71. Erlebacher J., Aziz M. J., Karma A., Dimitrov N., Sieradzki K. // *Nature*, 2001, vol. 410, № 3, pp. 450—453.
72. Revie R. W. *Corrosion and Corrosion Control*. Hoboken (USA), Wiley, 2008, 512 p.
73. Corcoran S. G. *Effects of Metallurgical Variables on Dealloying Corrosion*. In Book: *Corrosion in the Petrochemical Industry*. Ohio (USA), ASM International, 2015, p. 82—88.
74. Eilks C., Elliott C. M. // *J. Comput. Phys.*, 2008, vol. 227, № 23, pp. 9727—9741.
75. Скрипов В. П., Скрипов А. В. // *УФН*, 1979, т. 128, № 6, с. 193—231.
76. Aaronson H., Enomoto M., Lee J. K. *Mechanisms of Diffusional Phase Transformations in Metals and Alloys*. Boca Raton (USA), CRC Press, 2010, 685 p.
77. Pickering H. W., Wagner C. // *J. Electrochem. Soc.*, 1967, vol. 114, № 7, pp. 698—706.
78. Pchel'nikov A. P., Sitnikov A. D., Marshakov I. K., Losev V. V. // *Electrochim. Acta*, 1981, vol. 26, № 5, pp. 591—600.
79. Horton R. M. // *Corrosion*, 1970, vol. 26, № 6, pp. 260—264.
80. Martin H., Carro P., Hernandez Creus A., Morales J., Fernandez G., Esparza P., Gonzalez S., Salvarezza R. C., Arvia A. J. // *J. Phys. Chem. B.*, 2000, vol. 104, № 34, pp. 8229—8237.
81. Morales J., Esparza P., Conzalez S., Vazquez L., Salvarezza R. C., Arvia A. J. // *Langmuir*, 1996, vol. 12, № 2, pp. 500—507.
82. Qian L. H., Chen M. W. // *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 91, № 8, pp. 083105.
83. Stratmann M., Rohwerder M. // *Nature*, 2001, vol. 410, № 6827, pp. 420—423.
84. Dursun A., Pugh D. V., Corcoran S. G. // *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, № 7, pp. B355—B360.
85. Gerischer H. // *Werkst. Korros.*, 1961, bd. 12, № 10, pp. 608—613.
86. Favvas E. P., Mitropoulos A. C. // *J. Eng. Sci. Tech. Rev.*, 2008, vol. 1, pp. 25—27.
87. Cahn J. W. // *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 42, № 1, pp. 93—99.
88. Львов П. Е., Светухин В. В. // *ФТТ*, 2014, т. 56, № 9, с. 1825—1833.
89. Хачатурян А. Г. *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*. Москва, Наука, 1974, 384 с.
90. Putnis A. *An Introduction to Mineral Sciences*. Cambridge (UK), University Press, 1992, 480 p.
91. Ролдугин В. И. *Физикохимия поверхности*. Долгопрудный, Интеллект, 2011, 564 с.
92. Wedekind J., Chkonia G., Wölk J., Strey R., Reguera D. // *J. Chem. Phys.*, 2009, vol. 131, № 11, pp. 114506.
93. Monette L. // *Int. J. Mod. Phys. B*, 1994, vol. 8, № 11—12, pp. 1417—1527.
94. Monette L., Klein W. // *Phys. Rev. Lett.*, 1992, vol. 68, № 15, pp. 2336—2339.
95. Klein W., Unger C. // *Phys. Rev. B*, 1983, vol. 28, № 1, pp. 445—448.
96. Kaiser H. // *Corrosion Science*, 1993, vol. 34, № 4, pp. 683—699.

97. Dixon M. C., Daniel T. A., Hieda M., Smilgies D. M., Chan M. H.W., Allara D. L. // *Langmuir*, 2007, vol. 23, № 5, pp. 2414—2422.
98. Ardell A. J., Nicholson R. B. // *Acta Metallurgica*, 1966, vol. 14, № 10, pp. 1295—1309.
99. Haller W. // *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 42, № 2, pp. 686—693.
100. Зарцын И. Д., Маршаков И. К., Введенский А. В. // *Защита металлов*, 1992, т. 28, № 3, с. 355—363.
101. Анохина И. В., Введенский А. В., Шольмайер Д., Маршаков И. К. // *Защита металлов*, 1990, т. 26, № 1, с. 3—12.
102. Анохина И. В., Введенский А. В., Маршаков И. К. // *Защита металлов*, 1989, т. 25, № 1, с. 13—21.
103. Введенский А. В. // *Электрохимия*, 1991, т. 27, № 2, с. 256—262.
104. Vvedenskii A. V., Marshakov I. K. // *Electrochim. Acta*, 1991, vol. 36, № 5—6, pp. 905—910.
105. Введенский А. В., Маршаков И. К. // *Электрохимия*, 1998, т. 34, № 6, с. 637—640.
106. Sieradzki K., Dimitrov N., Movrin D., McCall C., Vasiljevic N., Erlebacher J. // *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, № 8, pp. B370-B377.
107. Saitou M., Oshikawa W., Mori M., Makabe A. // *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, № 12, pp. C780-C783.
108. Visintin A., Canullo J. C., Triaca W. E., Arvia A. J. // *J. Electroanal. Chem.*, 1988, vol. 239, № 1—2, pp. 67—89.
109. Arvia A. J., Salvarezza R. C., Triaca W. E. // *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, № 8, pp. 1057—1071.
110. Salvarezza R. C., Arvia A. J. // *Modern Aspects of Electrochemistry*, 1995, № 28, pp. 5—373.
111. Харламов В. И., Белоус О. М., Григорян Н. С., Терехова В. В., Ваграмян Т. А. // *Электрохимия*, 1997, т. 33, № 1, с. 92—94.
112. Tappin D. K., Robertson I. M., Birnbaum H. K. // *Acta Materialia*, 1996, vol. 44, № 2, pp. 735—746.
113. Cordoba-Torres P., Nogueira R. P., Fairen V. // *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 529, № 2, pp. 109—123.
114. Гамбург Ю. Д., Давыдов А. Д., Харкац Ю. И. // *Электрохимия*, 1994, т. 30, № 4, с. 422—443.
115. Li W.-C., Balk T. J. // *Scripta Materialia*, 2009, vol. 61, № 12, pp. 1125—1128.
116. Гегузин Я. Е. *Диффузионная зона*. М.: Наука, 1979, 343 с.
117. Toivanen R. O., Hirvanen I.-P. // *Innovation and Technological Transfer Corrosion Counter*. Proc. 11th Int. Corros. Congr., Florence, 1990, vol. 5, pp. 97—104.
118. Viswanath R. N., Chirayath V. A., Rajaraman R., Amarendra G., Sundar C. S. // *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 102, № 25, pp. 253101.
119. Viswanath R. N., Polaki S. R., Rajaraman R., Abhaya S., Chirayath V. A., Amarendra G., Sundar C. S. // *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, № 23, pp. 233108.
120. Gao P., Zhu Zh., Ye X., Wu Y., Jin H., Volinsky A. A., Qiao L., Su Y. // *Scripta Materialia*, 2016, vol. 113, pp. 68—70.

HETEROGENEOUS PHASE TRANSFORMATION DURING THE SELECTIVE DISSOLUTION OF ALLOYS (REVIEW)

© 2016 O. A. Kozaderov

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394018 Voronezh, Russia
e-mail: ok@chem.vsu.ru

Received 15.09.2016

Abstract. The review gives the analysis and generalization of the data presented in the literature formulating the physical and chemical conditions of selective dissolution of solid binary metal solutions and identifying the main features of the process. Current understanding of the thermodynamic reasons and kinetic features of alloys selective dissolution is given. Upon passing some critical electric charge through an electrode and reaching the corresponding critical anodic potential E_{cr} the non-equilibrium surface layer of the selectively dissolving homogeneous alloy transfers to the critical state corresponding to the beginning of phase and morphological transformations. Such state is caused by the thermodynamic conjugation process with participation of the alloy components on vacancies, whose concentration at passing the charge meets the critical level of the surface layer defectiveness. The main reason of phase transformations in the surface layer of an alloy under supercritical conditions of anodic polarization is the thermodynamic super-saturation by vacancies and ad-atoms of an electropositive component. The mechanism of the transformation process is determined by the degree of super-saturation of the non-equilibrium surface layer. At rather small excess of E_{cr} the process likely proceeds via the mechanism of nucleation / growth, while in deep supercritical conditions the spinodal decomposition of the surface layer can occur.

Keywords: alloy, selective dissolution, critical state, phase transformation, nucleation, spinodal decomposition, surface development.

REFERENCES

1. Ali S. T., Srinivas Rao K., Laxman C., Munirathnam N. R., Prakash T. L. *Separ. Purif. Tech.*, 2012, vol. 85, pp. 178—182. DOI: 10.1016/j.seppur.2011.10.009
2. Zhang C., Jiang W. L., Yang B., Liu D. C., Xu B. Q., Yang H. W. *Fluid Phase Equilibria*, 2015, vol. 405, pp. 68—72. DOI: 10.1016/j.fluid.2015.07.043
3. Ma Y., Qiu K. *Vacuum*, 2014, vol. 106, pp. 5—10. DOI: 10.1016/j.vacuum.2014.02.016
4. Troiani H. E., Baruj A. *Mater. Sci. Eng. A*, 2007, vol. 454—455, pp. 441—445. DOI: 10.1016/j.msea.2006.11.092
5. Sun Y., Ren Y. *Vacuum*, 2015, vol. 122, part A, pp. 215—217. DOI: 10.1016/j.vacuum.2015.09.031
6. Sun Y., Ren Y., Yang K. *Mater. Lett.*, 2016, vol. 165, pp. 1—4. DOI: 10.1016/j.matlet.2015.11.102
7. Murzin S. P. *Komp'yuternaya optika*, 2011, vol. 35, no. 2, pp. 175—179.
8. Pickering H. W., Kim Y. S. *Corrosion Science*, 1982, vol. 22, no. 7, pp. 621—635. DOI: 10.1016/0010-938X(82)90043-9
9. Pershin S. M., Lednev V. N., Bunkin A. F. *Phys. Wave Phen.*, 2011, vol. 19, no. 4, pp. 261—274. DOI: 10.3103/S1541308X11040054
10. Sangval K. *Travlenie kristallov: teoriya, eksperiment, primeneniye*. Moscow, Mir Publ., 1990, 492 p.
11. Ahmad Z. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Oxford (UK), Butterworth-Heinemann, 2006, 656 p.
12. Reformatskaya I. I., Zav'yalov V. V., Podobaev A. N., Ashcheulova I. I., Sul'zhenko A. N. *Zashchita metallov*, 1999, vol. 35, no. 5, pp. 472—480.
13. Tarasova N. V., Saltykov S. N. *Uspekhi sovremenogo estestvoznaniya*, 2007, no. 5, pp. 105—107.
14. Culpan E. A., Foley A. G. *J. Mater. Sci.*, 1982, vol. 17, no. 4, pp. 953—964. DOI: 10.1007/BF00543513
15. Stepanov A. N., Kazarinov I. A., Chebotarev A. V. *Elektrokhimiya*, 1999, vol. 35, no. 8, pp. 978—981.
16. Bard A. J., Stratmann M., Frankel G. S. *Encyclopedia of Electrochemistry. Vol. 4. Corrosion and Oxide Films*. Weinheim (Germany), Wiley-VCH, 2003, 755 p.
17. Landolt D. *Corrosion and Surface Chemistry of Metals*. Lausanne (Switzerland), EPFL Press, 2007, 632 p.
18. Marshakov I. K. *Termodinamika i korroziya splavov*. Voronezh, VSU Publ., 1983, 168 p.
19. Marshakov I. K., Vvedenskii A. V., Kondrashin V. Yu., Bokov G. A. *Anodnoe rastvorenie i selektivnaya korroziya splavov*. Voronezh, VSU Publ., 1988, 208 p.
20. Keshe G. *Korroziya metallov. Fiziko-khimicheskie printsipy i aktual'nye problemy*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1984, 400 p.
21. Vvedenskii A., Grushevskaya S., Kudryashov D., Kuznetsova T. *Corrosion Science*, 2007, vol. 49, no. 12, pp. 4523—4541. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.03.046
22. Vvedenskii A., Grushevskaya S. *Corrosion Science*, 2003, vol. 45, no. 10, pp. 2391—2413. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.03.046
23. Revie R. W. *Uhlig's Corrosion Handbook*. Hoboken (USA), Wiley, 2011, 1296 p.
24. Selvaraj S., Ponnariappan S., Natesan M., Palaniswamy N. *Corrosion Reviews*, 2011, vol. 21, no. 1, pp. 41—74. DOI: 10.1515/CORRREV.2003.21.1.41
25. Burzyńska L., Maraszewska A., Zembura Z. *Corrosion Science*, 1996, vol. 38, no. 2, pp. 337—347. DOI: 10.1016/0010-938X(96)00132-1
26. Sohn S., Kang T. *J. Alloys Compounds*, 2002, vol. 335, no. 1—2, pp. 281—289. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01839-4
27. Assouli B., Srhiri A., Idrissi H. *NDT & E International*, 2003, vol. 36, no. 2, pp. 117—126. DOI: 10.1016/S0963-8695(02)00102-0
28. Liberto R. C.N., Magnabosco R., Alonso-Falleiros N. *Corrosion Science*, 2011, vol. 53, no. 5, pp. 1976—1982. DOI: 10.1016/j.corsci.2011.02.018
29. Abraham G. J., Kain V., Dey G. K. *Engineering Failure Analysis*, 2009, vol. 16, no. 3, pp. 934—943. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2008.08.007
30. Zhu X., Lei T. *Corrosion Science*, 2002, vol. 44, no. 1, pp. 67—79. DOI: 10.1016/S0010-938X(01)00041-5
31. Chen Y., Qi D. M., Wang H. P., Xu Z., Yi C. X., Zhang Z. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2015, vol. 10, no. 11, pp. 9056—9072.
32. Ghali E. *Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys: Understanding, Performance, and Testing*. Hoboken (USA), Wiley, 2010, 719 p.
33. Chen-Wiegart Y.K., Wang S., McNulty I., Dunand D. C. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, no. 15, pp. 5561—5570. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.05.039
34. Newman R. C., Senior N. A. *Corrosion Science*, 2010, vol. 52, no. 4, pp. 1541—1544. DOI: 10.1016/j.corsci.2009.12.008
35. Newman R. C. *Dealloying*. In book: *Shreir's Corrosion*. Oxford (UK), Elsevier, 2010, pp. 801—809.
36. Parthasarathi A., Polan N. W. *Metallurgical Transactions A*, 1982, vol. 13, no. 11, pp. 2027—2033. DOI: 10.1007/BF02645948
37. Sieradzki K., Kim J. S., Cole A. T., Newman R. C. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, vol. 134, no. 7, pp. 1635—1639. DOI: 10.1149/1.2100726
38. Chen L., Lang X., Chen M. *Dealloyed Nanoporous Metals*. In book: *Nanoporous Materials. Synthesis And Applications*. New-York (USA), CRC Press, 2013, pp. 125—182.

39. Wittstock A., Biener J., Erlebacher J., Bäumer M. *Nanoporous Gold: from an Ancient Technology to a High-tech Material*. Cambridge (UK), RSC Publ., 2012, 252 p. DOI: 10.1039/9781849735285
40. Erlebacher J. *Dealloying of Binary Alloys Evolution of Nanoporosity*. In book: *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*. New-York (USA), CRC Press, 2004, pp. 893—902.
41. Qiu H.-J., Peng L., Li X., Xu H. T., Wang Y. *Corrosion Science*, 2015, vol. 92, pp. 16—31.
42. Raney M. *Method of Producing Finely Divided Nickel*. U. S. Patent, no. 1628190, 1927.
43. Gerischer H., Rickert H. *Z. Metallkunde*, 1955, bd. 46, no. 9, pp. 681—689.
44. Pickering H. W. *J. Electrochem. Soc.*, 1968, vol. 115, no. 7, pp. 690—694. DOI: 10.1149/1.2411403
45. Pickering H. W., Byrne P. J. *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118, no. 2, pp. 209—215. DOI: 10.1149/1.2407969
46. Forty A. J. *Gold. Bull.*, 1981, vol. 14, no. 1, pp. 25—35. DOI: 10.1007/BF03216556
47. Kabius B., Kaiser H., Kaesche H. *Proc. Electrochem. Soc.*, 1986, vol. 86, no. 7, pp. 562—573.
48. Forty A. J., Rowlands G. *Phil. Mag.*, 1981, vol. 43A, no. 1, pp. 171—188. DOI: 10.1080/01418618108239399
49. Forty A. I., Durkin P. *Phil. Mag.*, 1980, vol. 42, no. 3, pp. 295—318. DOI: 10.1080/01418618008239360
50. Swann P. R. *Corrosion*, 1969, vol. 25, no. 4, pp. 147—150. DOI: 10.5006/0010—9312—25.4.147
51. Wu Y. C., Pickering H. W., Gregory D. S., Geh S., Sakurai T. *Surf. Sci.*, 1991, vol. 246, no. 1, pp. 468—476. DOI: 10.1016/0039—6028(91)90454-Z
52. Landolt D. *Surf. Interface Analysis*, 1990, vol. 15, no. 7, pp. 395—404. DOI: 10.1002/sia.740150702
53. Pickering H. W., Byrne P. J. *J. Electrochem. Soc.*, 1969, vol. 116, no. 11, pp. 1492—1496. DOI: 10.1149/1.2411582
54. Pryor M. I., Fister I. C. *J. Electrochem. Soc.*, 1984, vol. 131, no. 6, pp. 1230—1235. DOI: 10.1149/1.2115793
55. Keir D. S., Pryor M. I. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, vol. 127, no. 10, pp. 2138—2144. DOI: 10.1149/1.2129360
56. Gardiazabal J. I., Galvele J. R. *J. Electrochem. Soc.*, 1980, vol. 127, no. 2, pp. 255—258. DOI: 10.1149/1.2129651
57. Kaiser H. *Werkst. Korros.*, 1989, bd. 40, no. 1, pp. 1—6. DOI: 10.1002/maco.19890400102
58. Stein M., Owens S. P., Pickering H. W., Weil K. G. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, no. 1—2, pp. 223—226. DOI: 10.1016/S0013—4686(97)00228—4
59. Pugh D. V., Dursun A., Corcoran S. G. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, no. 11, pp. B455—B459. DOI: doi:10.1149/1.2048140
60. Marshakov I. K. *Korroziya i zashchita ot korrozii. Itogi nauki i tekhniki. Sb. nauch. tr.*, Moscow, VINITI AN SSSR, 1971, vol. 1, pp. 138—155.
61. Marshakov I. K., Bogdanov V. P. *Zhurn. fiz. khim.*, 1963, vol. 37, no. 12, pp. 2767—2769.
62. Marshakov I. K., Vyazovikina N. V. *Zashchita metallov*, 1978, vol. 14, no. 4, pp. 410—415.
63. Losev V. V., Pchel'nikov A. P. *Elektrokhimiya. Itogi nauki i tekhniki. Sb. nauch. tr.*, Moscow, VINITI AN SSSR, 1979, vol. 15, pp. 62—131.
64. Vyazovikina N. V., Marshakov I. K. *Zashchita metallov*, 1979, vol. 15, no. 6, pp. 656—660.
65. Hultquist G., Hero H. *Corrosion Sci.*, 1984, vol. 24, no. 9, pp. 789—805. DOI: 10.1016/0010—938X(84)90028—3
66. Kan R. U., Khaazen P. *Fizicheskoe metallovedenie*. Moscow, Metallurgiya Publ., 1987, vol. 1, 640 p.
67. Kristian Dzh. *Teoriya prevrashchenii v metallakh i splavakh*. Moscow, Mir Publ., 1978, pt. 1, 806 p.
68. Zartsyn I. D., Vvedenskii A. V., Marshakov I. K. *Elektrokhimiya*, 1994, vol. 30, no. 4, pp. 544—565.
69. Zartsyn I. D., Vvedenskii A. V., Marshakov I. K. *Zashchita metallov*, 1991, vol. 27, no. 1, pp. 3—12.
70. Zartsyn I. D., Vvedenskii A. V., Marshakov I. K. *Zashchita metallov*, 1991, vol. 27, no. 6, pp. 883—891.
71. Erlebacher J., Aziz M. J., Karma A., Dimitrov N., Sieradzki K. *Nature*, 2001, vol. 410, no. 3, pp. 450—453. DOI: 10.1038/35068529
72. Revie R. W. *Corrosion and Corrosion Control*. Hoboken (USA), Wiley, 2008, 512 p.
73. Corcoran S. G. *Effects of Metallurgical Variables on Dealloying Corrosion*. In Book: *Corrosion in the Petrochemical Industry*. Ohio (USA), ASM International, 2015, pp. 82—88.
74. Eilks C., Elliott C. M. *J. Comput. Phys.*, 2008, vol. 227, no. 23, pp. 9727—9741. DOI: 10.1016/j.jcp.2008.07.023
75. Skripov V. P., Skripov A. V. *UFN*, 1979, vol. 128, no. 6, pp. 193—231.
76. Aaronson H., Enomoto M., Lee J. K. *Mechanisms of Diffusional Phase Transformations in Metals and Alloys*. Boca Raton (USA), CRC Press, 2010, 685 p.
77. Pickering H. W., Wagner C. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, vol. 114, no. 7, pp. 698—706. DOI: 10.1149/1.2426709
78. Pchel'nikov A. P., Sitnikov A. D., Marshakov I. K., Losev V. V. *Electrochim. Acta*, 1981, vol. 26, no. 5, pp. 591—600. DOI: 10.1016/0013—4686(81)80025—4
79. Horton R. M. *Corrosion*, 1970, vol. 26, no. 6, pp. 260—264. DOI: 10.5006/0010—9312—26.6.260
80. Martin H., Carro P., Hernandez Creus A., Morales J., Fernandez G., Esparza P., Gonzalez S., Salvarezza R. C., Arvia A. J. *J. Phys. Chem. B.*, 2000, vol. 104, no. 34, pp. 8229—8237. DOI: 10.1021/jp001077c
81. Morales J., Esparza P., Conzalez S., Vazquez L., Salvarezza R. C., Arvia A. J. *Langmuir*, 1996, vol. 12, no. 2, pp. 500—507. DOI: 10.1021/la950409f
82. Qian L. H., Chen M. W. *Appl. Phys. Lett.*, 2007, vol. 91, no. 8, pp. 083105. DOI: 10.1063/1.2773757
83. Stratmann M., Rohwerder M. *Nature*, 2001, vol. 410, no. 6827, pp. 420—423. DOI: 10.1038/35068652

84. Dursun A., Pugh D. V., Corcoran S. G. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, no. 7, pp. B355-B360. DOI: 10.1149/1.1580824
85. Gerischer H. *Werkst. Korros.*, 1961, bd. 12, no. 10, pp. 608—613. DOI: 10.1002/maco.19610121003
86. Favvas E. P., Mitropoulos A. C. *J. Eng. Sci. Tech. Rev.*, 2008, vol. 1, pp. 25—27.
87. Cahn J. W. *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 42, no. 1, pp. 93—99. DOI: 10.1063/1.1695731
88. L'vov P. E., Svetukhin V. V. *FTT* [Physics of the Solid State], 2014, vol. 56, no. 9, pp. 1825—1833.
89. Khachatryan A. G. *Teoriya fazovykh prevrashchenii i struktura tverdykh rastvorov*. Moscow, Nauka Publ., 1974, 384 p.
90. Putnis A. *An Introduction to Mineral Sciences*. Cambridge (UK), University Press, 1992, 480 p.
91. Roldugin V. I. *Fizikokhimiya poverkhnosti*. Dolgoprudnyi, Intellect Publ., 2011, 564 p.
92. Wedekind J., Chkonja G., Wölk J., Strey R., Reguera D. *J. Chem. Phys.*, 2009, vol. 131, no. 11, pp. 114506. DOI: 10.1063/1.3204448
93. Monette L. *Int. J. Mod. Phys. B*, 1994, vol. 8, no. 11—12, pp. 1417—1527. DOI: 10.1142/S0217979294000646
94. Monette L., Klein W. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, vol. 68, no. 15, pp. 2336—2339. DOI: 10.1103/PhysRevLett.68.2336
95. Klein W., Unger C. *Phys. Rev. B*, 1983, vol. 28, no. 1, pp. 445—448. DOI: 10.1103/PhysRevB.28.445
96. Kaiser H. *Corrosion Science*, 1993, vol. 34, no. 4, pp. 683—699. DOI: 10.1016/0010-938X(93)90280-T
97. Dixon M. C., Daniel T. A., Hieda M., Smilgies D. M., Chan M. H. W., Allara D. L. *Langmuir*, 2007, vol. 23, no. 5, pp. 2414—2422. DOI: 10.1021/la062313z
98. Ardell A. J., Nicholson R. B. *Acta Metallurgica*, 1966, vol. 14, no. 10, pp. 1295—1309. DOI: 10.1016/0001-6160(66)90247-1
99. Haller W. *J. Chem. Phys.*, 1965, vol. 42, no. 2, pp. 686—693. DOI: 10.1063/1.1695991
100. Zartsyn I. D., Marshakov I. K., Vvedenskii A. V. *Zashchita metallov*, 1992, vol. 28, no. 3, pp. 355—363.
101. Anokhina I. V., Vvedenskii A. V., Shol'maier D., Marshakov I. K. *Zashchita metallov*, 1990, vol. 26, no. 1, pp. 3—12.
102. Anokhina I. V., Vvedenskii A. V., Marshakov I. K. *Zashchita metallov*, 1989, vol. 25, no. 1, pp. 13—21.
103. Vvedenskii A. B. *Elektrokhimiya*, 1991, vol. 27, no. 2, pp. 256—262.
104. Vvedenskii A. V., Marshakov I. K. *Electrochim. Acta*, 1991, vol. 36, no. 5—6, pp. 905—910. DOI: 10.1016/0013-4686(91)85292-F
105. Vvedenskii A. B., Marshakov I. K. *Elektrokhimiya*, 1998, vol. 34, no. 6, pp. 637—640.
106. Sieradzki K., Dimitrov N., Movrin D., McCall C., Vasiljevic N., Erlebacher J. *J. Electrochem. Soc.*, 2002, vol. 149, no. 8, pp. B370-B377. DOI: 10.1149/1.1492288
107. Saitou M., Oshikawa W., Mori M., Makabe A. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, vol. 148, no. 12, pp. C780-C783. DOI: 10.1149/1.1415548
108. Visintin A., Canullo J. C., Triaca W. E., Arvia A. J. *J. Electroanal. Chem.*, 1988, vol. 239, no. 1—2, pp. 67—89. DOI: 10.1016/0022-0728(88)80270-5
109. Arvia A. J., Salvarezza R. C., Triaca W. E. *Electrochim. Acta*, 1989, vol. 34, no. 8, pp. 1057—1071. DOI: 10.1016/0013-4686(89)87138-5
110. Salvarezza R. C., Arvia A. J. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 1995, no. 28, pp. 5—373. DOI: 10.1007/978-1-4899-1718-8_5
111. Kharlamov V. I., Belous O. M., Grigoryan N. S., Terekhova V. V., Vagramyan T. A. *Elektrokhimiya*, 1997, vol. 33, no. 1, pp. 92—94.
112. Tappin D. K., Robertson I. M., Birnbaum H. K. *Acta Materialia*, 1996, vol. 44, no. 2, pp. 735—746. DOI: 10.1016/1359-6454(95)00207-3
113. Cordoba-Torres P., Nogueira R. P., Fairen V. *J. Electroanal. Chem.*, 2002, vol. 529, no. 2, pp. 109—123. DOI: 10.1016/S0022-0728(02)00919-1
114. Gamburg Yu. D., Davydov A. D., Kharkats Yu. I. *Elektrokhimiya*, 1994, vol. 30, no. 4, pp. 422—443.
115. Li W.-C., Balk T. J. *Scripta Materialia*, 2009, vol. 61, no. 12, pp. 1125—1128. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2009.09.003
116. Geguzin Ya. E. *Diffuzionnaya zona*. Moscow, Nauka Publ., 1979, 343 p.
117. Toivanen R. O., Hirvanen I.-P. *Innovation and Technological Transfer Corrosion Counter*. Proc. 11th Int. Corros. Congr., Florence, 1990, vol. 5, pp. 97—104.
118. Viswanath R. N., Chirayath V. A., Rajaraman R., Amarendra G., Sundar C. S. *Appl. Phys. Lett.*, 2013, vol. 102, no. 25, pp. 253101. DOI: 10.1063/1.4812290
119. Viswanath R. N., Polaki S. R., Rajaraman R., Abhaya S., Chirayath V. A., Amarendra G., Sundar C. S. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, vol. 104, no. 23, pp. 233108. DOI: 10.1063/1.4882702
120. Gao P., Zhu Zh., Ye X., Wu Y., Jin H., Volinsky A. A., Qiao L., Su Y. *Scripta Materialia*, 2016, vol. 113, pp. 68—70. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2015.10.006

Козадеров Олег Александрович — к. х. н., доцент, доцент кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

Kozaderov Oleg A. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Chemical Faculty, Physical Chemistry Department, Voronezh State University; ph.: +7(473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru