



Конденсированные среды и межфазные границы

Оригинальные статьи

DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2965>

Поступила в редакцию 26.04.2020

Принята к публикации 15.07.2020

Опубликована онлайн 30.09.2020

ISSN 1606-867X

eISSN 2687-0711

УДК 541.135.5:138.2

Кинетика фазовых превращений при селективном растворении интерметаллида Cu_5Zn_8

© 2020 О. А. Козадеров[✉], Д. М. Таранов, А. Н. Кривошлыков, С. В. Бородкина

Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, Воронеж 394018, Российская Федерация

Аннотация

Установлены кинетические закономерности анодного селективного растворения медно-цинкового интерметаллида Cu_5Zn_8 (гамма-фаза) в ацетатном буферном растворе. С применением комплекса микроскопических и рентгеновских методов анализа подтвержден селективный характер коррозионного растворения Cu_5Zn_8 , в результате которого происходят обесцинкование и морфологическое развитие поверхности интерметаллида, сопровождающиеся формированием собственной фазы меди. В рамках теоретической модели возникновения критического состояния поверхности электрода с использованием экспериментальных концентрационных зависимостей критического потенциала и критического перенапряжения установлено, что наиболее вероятной лимитирующей стадией растворения цинка из Cu_5Zn_8 является нестационарный диффузионный массоперенос в твердой фазе интерметаллида. Показано, что фазовое превращение при закритическом анодном селективном растворении гамма-фазы Cu_5Zn_8 в ацетатной среде ускоряется с ростом электродного потенциала и контролируется поверхностной диффузией адатомов к трехмерному зародышу собственной фазы меди в условиях мгновенной нуклеации.

Ключевые слова: медно-цинковый сплав, гамма-фаза, селективное растворение, фазовое превращение, развитие поверхности, гетерогенная нуклеация.

Для цитирования: Козадеров О. А., Таранов Д. М., Кривошлыков А. Н., Бородкина С. В. Кинетика фазовых превращений при селективном растворении интерметаллида Cu_5Zn_8 . *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2020; 22(3): 344–352. DOI: <https://doi.org/10.17308/kcmf.2020.22/2965>

Введение

Медно-цинковые сплавы и интерметаллиды с относительно высоким содержанием электроотрицательного компонента (>15 ат.% Zn) в водных растворах подвергаются селективному растворению (СР) цинка [1]. Обесцинкование входит в достаточно большую группу процессов, обусловленных избирательностью внешнего воздействия (например, химического, температурного или лазерного) на многокомпонентный материал. Причиной такой избирательности в случае твердых гомогенных медно-цинковых сплавов может быть различие в летучести

Cu и Zn при вакуумном испарении [2–4] или в скорости атомарной диффузии – в случае лазерной сублимации [5, 6]. В основе же электрохимического обесцинкования латуней лежит дифференциация компонентов по значению электродного потенциала в данной среде [7–9].

Селективное вытравливание цинка приводит к формированию пористой структуры с существенно сниженной относительно исходного материала механической прочностью и зачастую становится причиной его полного разрушения [10–13]. Проблема защиты от обесцинкования конструкционных материалов, построенных на основе медно-цинковых сплавов, обуславливает необходимость установления механизма и закономерностей селективного растворения

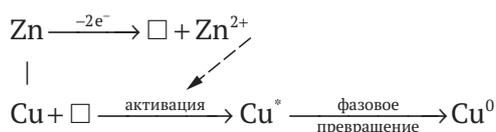
✉ Козадеров Олег Александрович, e-mail: ok@chem.vsu.ru



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

цинка в водных растворах электролитов. Кроме того, знание кинетики данного процесса позволяет сформулировать оптимальные условия синтеза продукта СР – микро- и нанопористой меди [5, 6, 14–17] – перспективного материала для применения в электрохимических технологиях и энергетике.

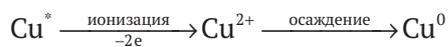
Образование пористой структуры при СР гомогенного Cu,Zn-сплава или интерметаллида становится возможным при одновременном выполнении нескольких условий. Исходная система должна быть построена на основе цинка, ионизация определенного («критического») количества которого приводит к повышению термодинамической активности электрохимически устойчивой в данной среде меди настолько, что становится возможным ее фазовое превращение (ФП) с образованием фазы металлической меди Cu^0 . Экспериментально селективное растворение Cu,Zn-систем с фазовым превращением подтверждено в [18–20]. Теоретически повышение термодинамической активности электроположительного металла при СР бинарного сплава обосновано в [21–23] с привлечением методов неравновесной термодинамики и в приложении к медно-цинковым сплавам может быть описано следующим образом. Вакансии \square , образующиеся при растворении цинка, выступают «интермедиами» при перераспределении энергии Гиббса в высокодефектном поверхностном слое сплава, обеспечивая термодинамическую активацию меди, подвергающейся фазовому превращению, сопряженному с ионизацией цинка:



Отличительной особенностью селективного растворения с фазовым превращением является существенное морфологическое развитие поверхностного слоя сплава, подтвержденное в случае медно-цинковых сплавов с применением импедансометрии [24] и физических методов исследования поверхности [25].

Процесс обесцинкования Cu,Zn-систем, осложненного фазовым превращением сплава, в данной работе исследуется на примере промышленного высокотемпературного медно-цинкового припоя ПМЦ-36. По химическому составу данная интерметаллическая система содержит ~36 ат. % меди и представляет собой гамма-фазу Cu–Zn. Выбор ПМЦ-36 для исследования про-

цесса ФП обусловлен тем, что при его анодном растворении низка вероятность альтернативного фазовому превращению процесса ионизации/осаждения меди



Дело в том, что анодные потенциалы электрохимического растворения сплава, богатого цинком, достаточно отрицательны, что исключает переход меди в раствор. Кроме того, изучение кинетики селективного растворения ПМЦ-36 проводится в ацетатном буфере, поскольку согласно [9] в данной среде растворимым продуктом коррозии γ -фазы Cu–Zn являются ионы цинка Zn^{2+} , нерастворимыми – металлическая медь Cu^0 , а оксиды меди не образуются. Иными словами, анодный процесс с участием исследуемого сплава представляет собой истинно селективное растворение, поэтому общая сила анодного тока совпадает с силой парциального тока ионизации цинка.

Учитывали, что началу процессов фазового превращения и морфологического развития поверхности селективно растворяющегося сплава Zn,Cu-сплава, построенного на основе цинка, отвечают некоторые критические значения пропущенного через электрод заряда q_{cr} и анодного потенциала E_{cr} [26]. На поляризационных кривых и хроноамперограммах достижение критического состояния проявляется в виде резкого роста анодного тока i . Согласно теоретической модели возникновения критического потенциала [27], данные о значениях E_{cr} медно-цинкового сплава в средах с различной активностью ионов Zn^{2+} позволяют судить о кинетике селективного растворения и определить парциальные скорости процессов СР и ФП.

Цель работы: установить кинетические закономерности анодного селективного растворения медно-цинковой интерметаллической системы (γ -фаза) в ацетатном буферном растворе.

Задачи работы:

- определить критические параметры развития поверхности электрода при анодном селективном растворении медно-цинковой интерметаллической системы (γ -фаза) в ацетатном буферном растворе;
- найти скорость парциальных электродных процессов с участием компонентов медно-цинковой интерметаллической системы (γ -фаза) (ионизации цинка и фазового превращения меди) и установить природу лимитирующей стадии рекристаллизации меди.

Экспериментальная часть

Исследования выполнены на поликристаллических металлах (Cu, Zn) и медно-цинковом припое ПМЦ-36 (атомная доля меди 0.36) промышленного производства. Согласно диаграмме состояния и данным рентгеновской дифрактометрии система представляла собой интерметаллид Cu_5Zn_8 . При изготовлении электрода металлический образец разрезали, шлифовали и помещали в оправу из полимеризуемой эпоксидной смолы. Стандартная подготовка поверхности электрода включала: зачистку на шлифовальной бумаге с уменьшающейся зернистостью; полировку до зеркального блеска на замше со спиртовой суспензией MgO ; промывку и обезжиривание изопропиловым спиртом; сушку фильтровальной бумагой.

Рабочие растворы: $0.05 \text{ M CH}_3\text{COONa} + 0.05 \text{ M CH}_3\text{COOH} + x \text{ M ZnSO}_4$ ($x = 10^{-4} \div 10^{-2}$) и буферный ацетатный раствор $0.05 \text{ M CH}_3\text{COONa} + 0.05 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ готовили на бидистилляте из реактивов квалификации «ЧДА» и «ХЧ» и предварительно деаэрировали химически чистым аргоном в течение 1.5 ч. Эксперимент проводили в непрерывно перемешиваемых растворах.

В исследованиях применяли стеклянную трёхэлектродную ячейку без разделения пространств рабочего и вспомогательного (платинового) электродов. Хлоридсеребряный электрод сравнения находился в отдельном сосуде и соединялся с ячейкой электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором хлорида калия. Значения потенциалов E даны относительно стандартного водородного электрода (ст.в.э.). Плотность тока i рассчитана на видимую геометрическую площадь электрода S_{geom} .

Изменение и поддержание электродного потенциала, а также регистрацию поляризационных

кривых производили при помощи универсального компьютеризованного потенциостатического комплекса IPC-compact. Подготовленный к опыту электрод помещали в ячейку, заполненную деаэрированным раствором и выдерживали до установления квазистационарного значения бестокового потенциала. При потенциодинамических измерениях задавали скорость сканирования потенциала V и фиксировали i, E -зависимость. В хроноамперометрических измерениях задавали потенциал $E = \text{const}$ и фиксировали i, t -зависимость спада тока во времени в течение 15-20 минут.

Морфологию поверхности сплава исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) (микроскоп JSM-6380LV). Химический состав поверхностного слоя определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) (система INCA 250), фазовый состав – методом рентгеновской дифрактометрии (дифрактометр ARL X'TRA). Результаты РЭМ-, РСМА- и дифрактометрических исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета (<http://ckp.vsu.ru>).

Результаты и обсуждение

Селективный характер растворения медно-цинкового сплава ПМЦ-36 в ацетатном буферном растворе подтверждают данные РСМА: после 400-дневной выдержки содержание меди увеличивается в среднем с 36 до 76 ат.%, что свидетельствует о глубоком обесцинковании системы. При этом в ходе коррозионного процесса наблюдается существенное развитие поверхности сплава (рис. 1). Данные рентгеновской дифрактометрии свидетельствуют о формировании собственной фазы меди в ходе коррозионного

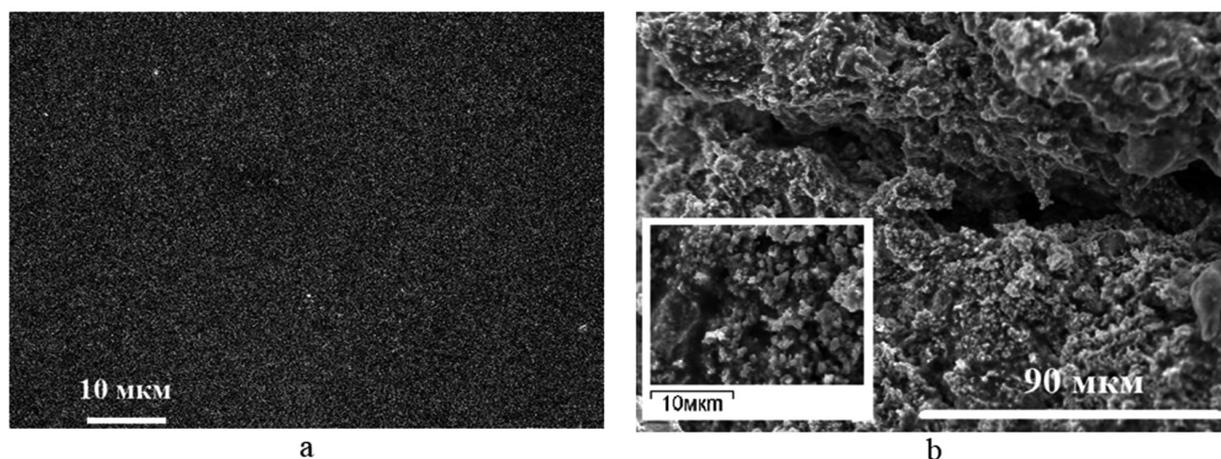


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии поверхности сплава ПМЦ-36 до (а) и после (б) 400-дневной выдержки в $0.05 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0.05 \text{ M CH}_3\text{COONa}$

растворения сплава ПМЦ-36 в 0.05 М CH_3COOH + 0.05 М CH_3COONa (рис. 2). Действительно, если исходный образец представляет собой интерметаллид Cu_5Zn_8 , то после длительного выдерживания сплава ПМЦ-36 в ацетатном растворе на дифрактограмме идентифицируются пики, отвечающие металлической меди. Таким образом, коррозия ПМЦ-36 в исследуемой среде является селективной и сопровождается фазовым превращением $\text{Cu}_5\text{Zn}_8 \rightarrow \text{Cu}$.

Для установления кинетики селективного растворения интерметаллида Cu_5Zn_8 рассмотрим анодное поведение изучаемого медно-цинкового сплава ПМЦ-36 в ацетатном растворе, анализируя соответствующие поляризационные кривые (рис. 3). Видно, что растворение сплавной системы протекает при заметно более положи-

тельных анодных потенциалах, чем чистого цинка. При этом положение поляризационной кривой меди позволяет предположить, что в исследуемом диапазоне потенциалов медь электрохимически стабильна и не переходит в раствор.

При достижении некоторого критического потенциала E_{cr} на поляризационной кривой сплава выявляется область резкого увеличения плотности анодного тока. Этот рост, вероятно, связан с началом процессов фазового превращения и развития поверхности сплава. Действительно, иные электрохимические процессы, например, растворение меди и тем более анодное выделение кислорода, наблюдаются при намного более положительных потенциалах. Значения E_{cr} находили методом касательных к высокоточному участку i, E -кривой [26]. По разности

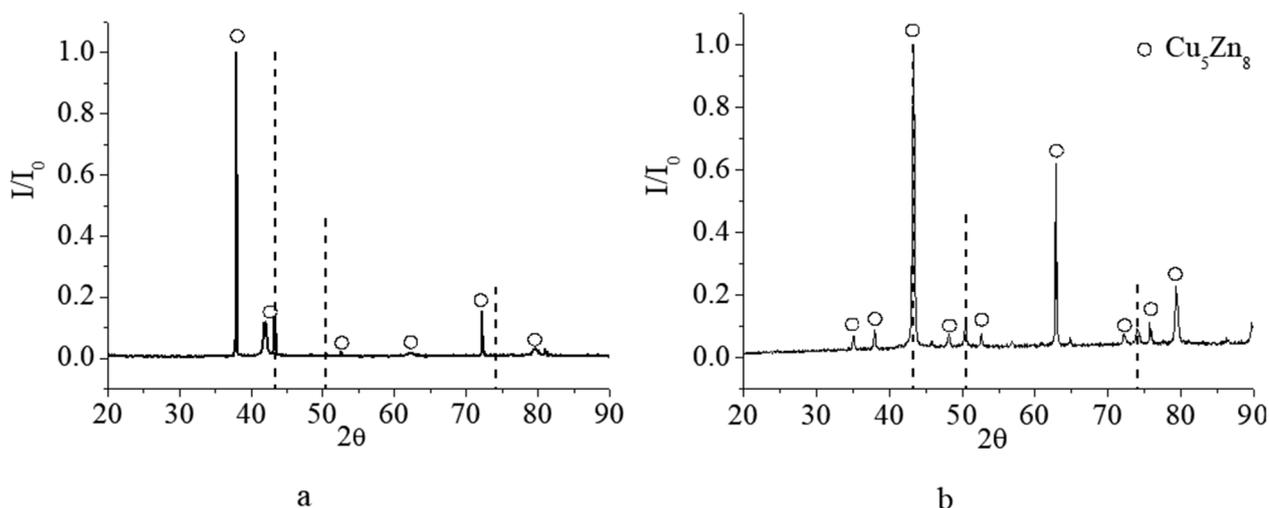


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы сплава ПМЦ-36 до (а) и после (б) 400-дневной выдержки в 0.05 М CH_3COOH + 0.05 М CH_3COONa . Пунктиром показано положение дифрактометрических максимумов поликристаллической меди [28]

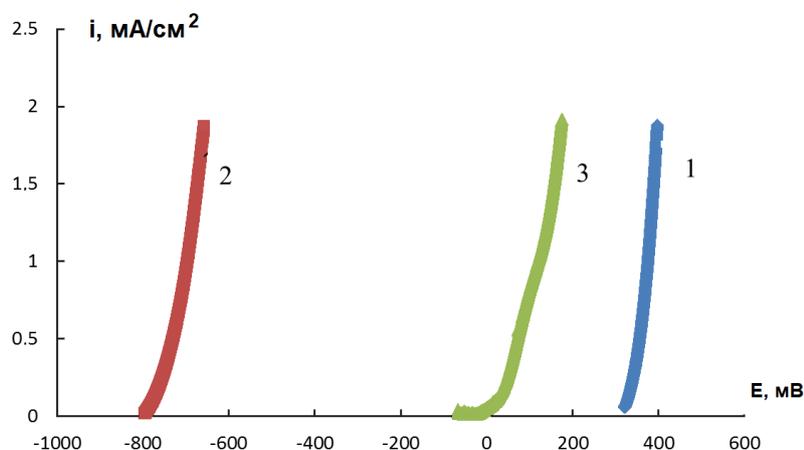


Рис. 3. Анодные поляризационные кривые, полученные на Cu (1), Zn (2) и ПМЦ-36 (3) в 0.05 М CH_3COOH + 0.05 М CH_3COONa при $V = 0.5$ мВ/с

между E_{cr} и бестоковым потенциалом $E(0)$ электрода в данном растворе рассчитали критическое перенапряжение η_{cr} процесса селективного растворения ПМЦ-36. Оказалось, что изменение активности ионов Zn^{2+} в растворе не меняет вида анодных кривых, однако с ее увеличением прослеживается выраженный рост E_{cr} . При этом в исследуемом интервале концентраций зависимость E_{cr} от $a_{\text{Zn}^{2+}}$ спрямляется с наклоном $\sim 42 \pm 2$ мВ (рис. 4а), что согласно теоретической модели возникновения E_{cr} [27] свидетельствует о затруднениях диффузионного транспорта, главным образом, в твердой фазе. В свою очередь, критическое перенапряжение η_{cr} несистематично меняется при варьировании $a_{\text{Zn}^{2+}}$ (рис. 4б). Это служит дополнительным подтверждением того, что в окрестности критического потенциала система ПМЦ-36 растворяется в твердофазно-диффузионном режиме, поскольку согласно [27] в этих условиях $d\eta_{\text{cr}}/d \lg a_{\text{Zn}^{2+}} = 0$.

Для установления кинетических закономерностей процесса фазового превращения, протекающего при закритических потенциалах параллельно с селективным растворением цинка из Cu_5Zn_8 в ацетатном буферном растворе, проанализируем результаты потенциостатической хроноамперометрии, представленные в форме кривых спада тока, перестроенных в двойных логарифмических координатах (рис. 5а).

На них можно выделить линейные участки, которые согласно уравнению Коттреля [29] свидетельствуют о диффузионном массопереносе

как контролирующей стадии СР. В сочетании с описанными выше данными о концентрационной зависимости критического потенциала наблюдаемое частичное спрямление хроноамперограмм в двойных логарифмических координатах служит дополнительным подтверждением реализации твердофазно-диффузионного режима СР.

Начиная с некоторого момента времени спад тока становится менее выражен либо сменяется ростом тока. Отклонение от линейности тем больше, чем выше анодный потенциал, и обусловлено, вероятно, протеканием наряду с СР процесса фазового превращения. Действительно, в результате такого превращения открывается доступ электролита к нижележащим слоям сплава и появляется возможность дополнительного растворения цинка, из-за чего увеличивается общий поток СР [27].

Предположим, что нелинейность билигарифмической хроноамперограммы обусловлена протеканием двух нестационарных процессов: селективного растворения Zn в режиме замедленного нестационарного диффузионного массопереноса – со скоростью $i_{\text{diff}}(t)$ и фазового превращения с участием Cu – со скоростью $i_{\text{nucl}}(t)$. В таком случае токовый транзист процесс ФП $i_{\text{nucl}}(t)$ может быть найден [27] как разность общей (регистрируемой на опыте) плотности тока $i(t)$ и плотности диффузионного тока, рассчитанной по уравнению Коттреля:

$$i_{\text{nucl}}(t) = i(t) - i_{\text{diff}}(t),$$

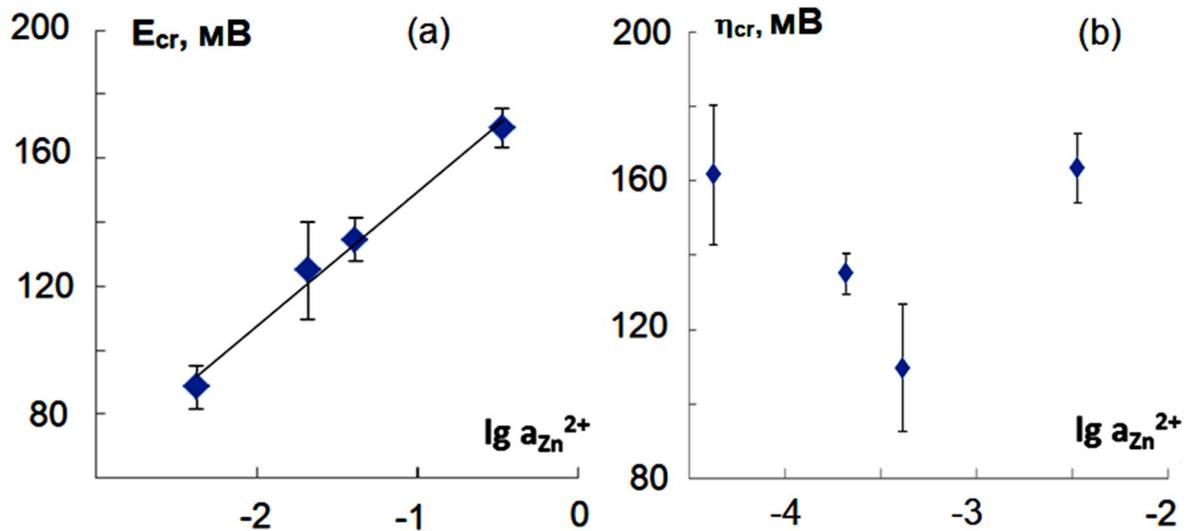


Рис. 4. Зависимость критического потенциала (а) и критического перенапряжения (б) развития поверхности ПМЦ-36 от активности ионов Zn^{2+} в ацетатном буферном растворе 0.05 М CH_3COOH + 0.05 М CH_3COONa с различным содержанием ионов цинка

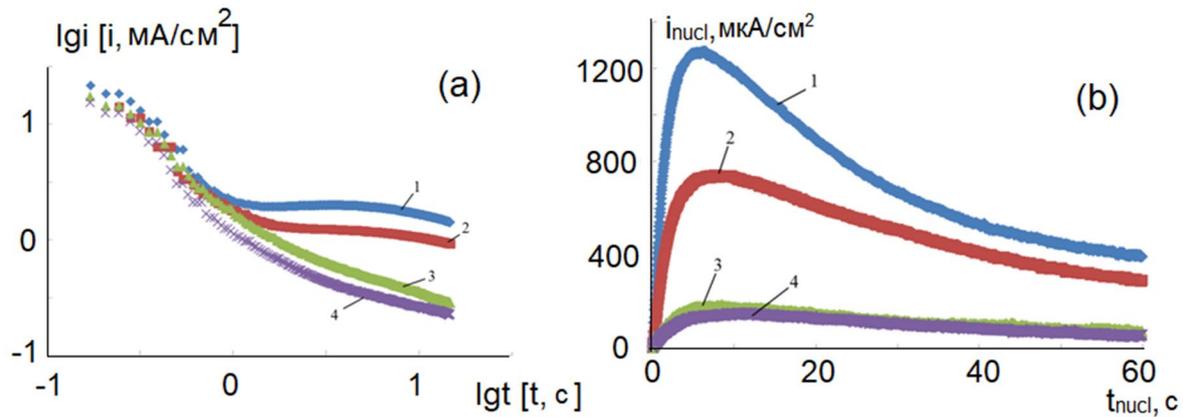


Рис. 5. Анодные хроноамперограммы (а) – растворения цинка и (б) – фазовой перегруппировки меди при СР Cu_5Zn_8 в $0.05 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0.05 \text{ M CH}_3\text{COONa}$ при $E = 50 \text{ мВ}$ (1), 0 мВ (2), -50 мВ (3) и -100 мВ (4)

Полученная таким образом временная зависимость тока фазообразования приведена на рис. 5б. Видно, что во времени ток ФП растет, причем с увеличением анодного потенциала скорость процесса увеличивается, а хроноамперограмма имеет форму кривой с максимумом, характерную для нуклеационного механизма процесса фазообразования.

Для выявления кинетических ограничений формирования собственной фазы Cu при селективном растворении интерметаллида Cu_5Zn_8 расчетные токовые транзисты были перестроены в координатах, критериальных для различных моделей гетерогенной нуклеации. Оказа-

лось, что частичная линейаризация возможна в небольшом временном интервале только для случая диффузионного режима трехмерной нуклеации в условиях мгновенной активации потенциальных центров зародышеобразования (рис. 6). Дополнительным подтверждением реализации диффузионного режима роста новой фазы меди при СР Cu_5Zn_8 служит и сопоставление экспериментальных кинетических кривых с теоретическими зависимостями, рассчитанными для различных режимов гетерогенной нуклеации (рис. 7).

Количественную оценку влияния анодного потенциала на скорость ФП меди вели, анали-

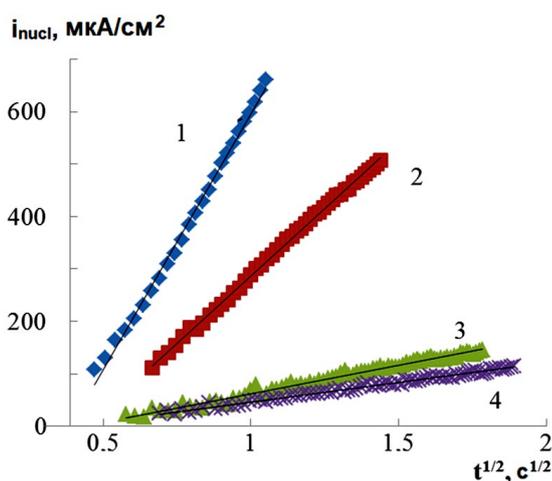


Рис. 6. Линейаризация токовых транзистов ФП при СР интерметаллида Cu_5Zn_8 в критериальных для мгновенной 3D-диффузионной нуклеации координатах при анодном растворении в $0.05 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0.05 \text{ M CH}_3\text{COONa}$ при $E = 50$ (1), 0 (2), -50 (3) и -100 мВ (4)

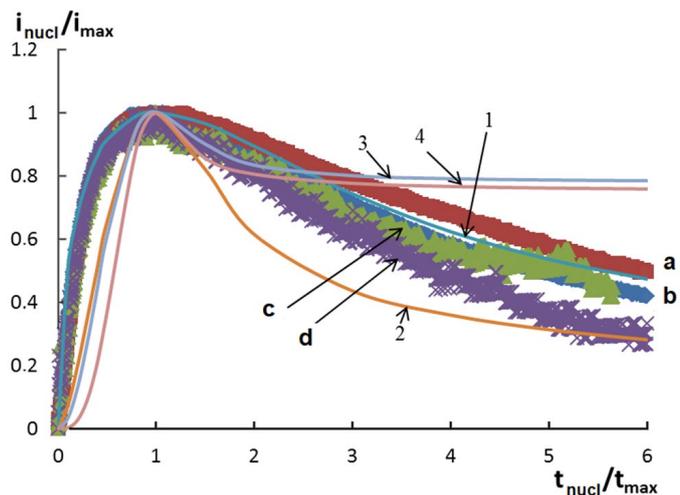


Рис. 7. Зависимость токов фазового превращения при селективном растворении Cu_5Zn_8 в $0.05 \text{ M CH}_3\text{COOH} + 0.05 \text{ M CH}_3\text{COONa}$ при разных потенциалах: а, б, с, д – экспериментальные кривые; 1 – мгновенная активация, диффузионный контроль; 2 – непрерывная активация, диффузионный контроль; 3 – мгновенная активация, кинетический контроль; 4 – непрерывная активация, кинетический контроль

зируя значения эффективной константы скорости $k_{\text{nuc1}} = di_{\text{nuc1}}/dt^{0.5}$, равной тангенсу угла наклона зависимости силы тока ФП от времени в координатах, критериальных для мгновенной 3D-нуклеации, протекающей в диффузионном режиме. Значения k_{nuc1} представлены на рис. 8. Видно, что влияние анодного потенциала является достаточно выраженным – сдвиг в положительную сторону приводит к заметному росту k_{nuc1} , который можно объяснить увеличением концентрации и скорости поверхностной диффузии ад-атомов меди, формируемых в ходе СР.

Выводы

1. Установлено, что коррозия медно-цинкового сплава ПМЦ-36, представляющего собой однофазную интерметаллическую систему состава Cu_5Zn_8 , в ацетатном буферном растворе, является селективной, приводит к обесцинкованию и сопровождается морфологическим развитием поверхности и фазовым превращением с образованием собственной фазы меди.

2. Экспериментально определены критический потенциал E_{cr} и критическое перенапряжение η_{cr} , отвечающие началу фазового превращения и морфологического развития в поверхностном слое интерметаллида Cu_5Zn_8 при его анодном селективном растворении в буферном ацетатном растворе. Анализ зависимости E_{cr} и η_{cr} от содержания ионов цинка в растворе с применением теоретической модели возникновения критического состояния поверхности электрода показал, что растворение цинка из Cu_5Zn_8 , скорее всего, лимитируется стадией нестационарной твердофазной диффузии.

3. Найдено, что скорость и эффективная константа скорости фазового превращения при закритическом анодном растворении интерметаллида Cu_5Zn_8 заметно возрастают при увеличении анодного потенциала. Методом регрессионного анализа нуклеационных зависимостей в рамках нескольких детерминированных моделей гетерогенной 3D-нуклеации показано, что процесс фазообразования меди контролируется поверхностной диффузией к трехмерному зародышу новой фазы в условиях мгновенной нуклеации.

Благодарности

Результаты РЭМ-, РСМА- и дифрактометрических исследований получены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Воронежского государственного университета (<http://ckp.vsu.ru>).

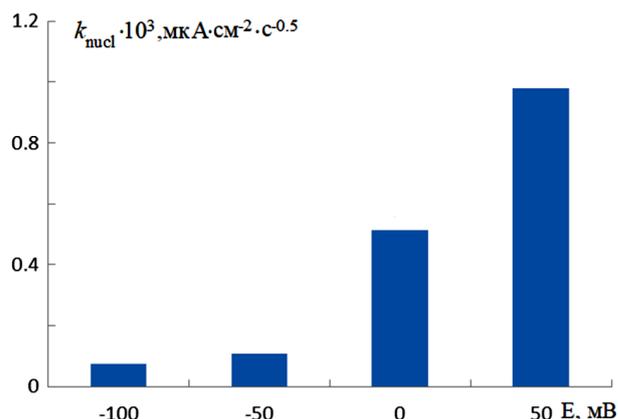


Рис. 8. Зависимость эффективной константы скорости фазового превращения при селективном растворении интерметаллида Cu_5Zn_8 в 0.05 М CH_3COOH + 0.05 М CH_3COONa от анодного потенциала

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

- Francis R. *Corrosion of Copper and its Alloys - A Practical Guide for Engineers*. Houston (USA): NACE International, 2010. 388 p.
- Troiani H. E., Baruj A. In situ optical microscopy study of a phase transformation induced by the dezinification of beta Cu-Zn. *Materials Science and Engineering A*. 2007;454–455: 441–445. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.092>
- Sun Y., Ren Y. New preparation method of porous copper powder through vacuum dealloying. *Vacuum*. 2015;122(A): 215–217. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2015.09.031>
- Sun Y., Ren Y., Yang K. New preparation method of micron porous copper through physical vacuum dealloying of Cu-Zn alloys. *Materials Letters*. 2016;165: 1–4. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.11.102>
- Мурзин С. П. Разработка способов интенсификации формирования нанопористых структур металлических материалов селективной лазерной сублимацией компонентов сплавов. *Компьютерная оптика*. 2011;35(2): 175–179. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_16372944_92770669.pdf
- Мурзин С. П. Определение условий образования нанопористых структур металлических материалов лазерным воздействием. *Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета им. академика С. П. Королёва (наци-*

онального исследовательского университета). 2014;5–2(47): 67–74. Режим доступа: https://www.elibrary.ru/download/elibrary_24041234_92964303.pdf

7. Landolt D. *Corrosion and surface chemistry of metals*. Lausanne (Switzerland): EPFL Press, 2007. 632 p.

8. Маршаков И. К. *Термодинамика и коррозия сплавов*. Воронеж: изд-во Воронеж. ун-та, 1983. 168 с.

9. 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.

10. Selvaraj S., Ponnariappan S., Natesan M., Palaniswamy N. Dezincification of brass and its control: an overview. *Corrosion Reviews*. 2003;21(1): 41–74. DOI: <https://doi.org/10.1515/CORR-REV.2003.21.1.41>

11. Revie R. W. *Uhlig's Corrosion Handbook*. Hoboken (USA): Wiley, 2011. 1296 p. DOI: <https://doi.org/10.1002/9780470872864>

12. Burzyńska L., Maraszewska A., Zembura Z. The corrosion of Cu-47.3 at% Zn brass in aerated 1.0 M HCl. *Corrosion Science*. 1996;38(2): 337–347. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(96\)00132-1](https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00132-1)

13. Sohn S., Kang T. The effects of tin and nickel on the corrosion behavior of 60Cu-40Zn alloys. *J. Alloys Compounds*. 2002;335(1-2): 281–289. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(01\)01839-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01839-4)

14. Assouli B., Srhiri A., Idrissi H. Characterization and control of selective corrosion of α , β' -brass by acoustic emission. *NDT & E International*. 2003;36(2): 117–126. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0963-8695\(02\)00102-0](https://doi.org/10.1016/S0963-8695(02)00102-0)

15. Newman R. C. *Dealloying*. In book: *Shreir's Corrosion*. Oxford: Elsevier, 2010. P. 801–809. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-044452787-5.00031-7>

16. Erlebacher J. *Dealloying of binary alloys evolution of nanoporosity*. In book: *Dekker encyclopedia of nanotechnology (chapter 320)*. N.-Y. (USA): CRC Press, 2004. P. 893–902. DOI: <https://doi.org/10.1201/9781439834398.ch320>

17. Qiu H.-J., Peng L., Li X., Xu H. T., Wang Y. Using corrosion to fabricate various nanoporous metal structures. *Corrosion Science*. 2015;92: 16–31. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.12.017>

18. Маршаков И. К. Электрохимическое поведение и характер разрушения твердых растворов и интерметаллических соединений. *Коррозия и защита от коррозии (Итоги науки и техники. Т. 1)*. М.: ВИНТИ, 1971. с. 138–155.

19. Маршаков И. К., Богданов В. П. Механизм избирательной коррозии медноцинковых сплавов. *Журн. физ. хим.* 1963;37(12): 2767–2769.

20. Маршаков И. К., Вязовикина Н. В. Избирательное растворение β -латуней с фазовым прев-

ращением в поверхностном слое. *Защита металлов*. 1978;14(4): 410–415.

21. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. О неравновесности поверхностного слоя при анодном растворении гомогенных сплавов. *Электрохимия*. 1994;30(4): 544–565. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23828139>

22. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. О превращениях благородной компоненты при селективном растворении гомогенного сплава в активном состоянии. *Защита металлов*. 1991;27(1): 3–12. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=23951443>

23. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. Термодинамика неравновесных фазовых превращений при селективном растворении гомогенных бинарных сплавов. *Защита металлов*. 1991;27(6): 883–891. Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=12712615>

24. Pickering H. W., Byrne P. J. On preferential anodic dissolution of alloys in the low-current region and the nature of the critical potential. *J. Electrochem. Soc.* 1971;118(2): 209–215. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2407969>

25. Pickering H. W., Byrne P. J. Partial currents during anodic dissolution of Cu–Zn alloys at constant potential. *J. Electrochem. Soc.* 1969;116(11): 1492–1496. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2411582>

26. Pickering H. W. Characteristic features of alloy polarization curves. *Corrosion Sci.* 1983;23(10): 1107–1120. DOI: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(83\)90092-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(83)90092-6)

27. Козадеров О. А., Введенский А. В. *Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов*. Воронеж: Научная книга, 2014. 287 с.

28. Wyckoff R. W. G. *Crystal Structures*. Vol. 1. N.-Y. (USA): Interscience Publishers, 1963. p. 7–83.

29. Галюс З. *Теоретические основы электрохимического анализа*. М.: Мир, 1974. 256 с.

Информация об авторах

Козадеров Олег Александрович, д. х. н., доцент, заведующий кафедрой физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: ok@chem.vsu.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0002-0249-9517>.

Таранов Дмитрий Михайлович, студент кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: taranovdm@list.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-0993-3707>.

Кривошлыков Александр Николаевич, аспирант кафедры физической химии химического

факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: alexdwatson@mail.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-7646-6841>.

Бородкина Софья Валерьевна, студентка кафедры физической химии химического факультета, Воронежский государственный университет, Воронеж, Российская Федерация; e-mail: boro-sonya@yandex.ru. ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0003-4676-261X>.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.