

## КИНЕТИКА ГЕТЕРОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ ПАЛЛАДИЯ ПРИ АНОДНОМ СЕЛЕКТИВНОМ РАСТВОРЕНИИ Ag,Pd-СПЛАВОВ

© 2012 О. А. Козадеров, А. В. Дорохов, А. В. Введенский

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 14.11.2011 г.

**Аннотация.** Экспериментально с применением нестационарных электрохимических методов установлены условия (интервал потенциалов, состав сплава и раствора электролита) истинно селективного растворения Ag,Pd-сплавов в кислой нитратной среде. С привлечением сканирующей зондовой микроскопии найдены критические параметры (потенциал и заряд) морфологического развития электродной поверхности при анодном окислении этих сплавов. Выявлены природа и кинетические параметры стадии гетерогенной нуклеации в ходе фазовой перегруппировки палладия в поверхностном слое сплавов Ag<sub>4</sub>Pd и Ag<sub>8</sub>Pd при закритических анодных потенциалах.

**Ключевые слова:** сплав, серебро, палладий, селективное анодное растворение, фазовые превращения, гетерогенная нуклеация, кинетика

### ВВЕДЕНИЕ

Анодное селективное растворение (СР) металлического гомогенного А,В-сплава приводит к образованию неравновесного высокодефектного поверхностного слоя, обедненного растворяющимся компонентом А [1—7]. С применением методов термодинамики необратимых процессов показано [8—11], что отклонение вакансионной подсистемы неидеального твердого раствора от равновесия и ее замедленная релаксация задают термодинамические и кинетические предпосылки для фазовой перегруппировки (ФП) компонента В из дефектного метастабильного состояния В\* в собственную устойчивую фазу В<sup>0</sup>:



Данный процесс сопровождается развитием электродной поверхности и формированием нано- и микропористой структуры на поверхности А,В-сплава, обогащенной металлом В. Процесс сопровождается резким увеличением фактора шероховатости, что подтверждено различными методами изучения поверхности на примере бинарных металлических твердых растворов систем Ag — Au [12, 13], Cu — Au [14—17], Ag — Pd [18], Cu — Pd [19], Zn — Cu [20, 21], Al — Cu [5], Mn — Cu [22], Mg — Cd [23], In — Sn [24].

Фазовая перегруппировка компонента В возможна при избирательном растворении сплавов,

богатых электроотрицательным компонентом, причем при превышении некоторого критического потенциала  $E_{кр}$ , а также после растворения определенного количества  $m_A^{кр}$  металла А, которое можно охарактеризовать (с привлечением закона Фарадея) некоторым критическим зарядом  $q_A^{кр}$  [25]:

$$q_A \geq q_A^{кр} = \int_0^{\tau_{кр}} i_A(t) dt \quad (2)$$

Здесь  $i_A(t)$  — плотность тока СР А из А,В-сплава, в отсутствие побочных электродных процессов совпадающего с общим измеряемым током в цепи поляризации. Прохождению критического заряда будет отвечать момент времени  $t = \tau_{кр}$ , при котором вакансионная дефектность неравновесного поверхностного слоя достигает критического уровня.

Изучение кинетики ФП осложняется одновременным протеканием процесса (1) и анодного окисления компонента А, протекающего зачастую по твердофазному диффузионному механизму. Формально-кинетический анализ, проведенный в [26], показал, что скорость фазового превращения (в токовых единицах —  $i_A^{фп}$ ) при  $E > E_{кр}$  можно считать по соотношению:

$$i_A^{фп}(t) = \begin{cases} 0, & t \leq \tau_{кр}; \\ i_A(t) - i_A^{диф}(t), & t > \tau_{кр}. \end{cases} \quad (3)$$

Здесь  $i_A^{диф}(t)$  — скорость процесса твердофазной диффузии, отвечающая области закритических

потенциалов. Согласно процедуре выделения  $i_B^{\text{фп}}$  из общего измеряемого тока, предложенной в [26], опытную  $i_A, t$ -кривую, полученную в потенциостатических условиях при  $E > E_{\text{кр}}$ , следует перестроить в билигарифмических координатах, после чего выявить на ней линейный участок для  $t < \tau_{\text{кр}}$ , отвечающий единственному процессу — растворению А из сплава в диффузионном режиме. Учитывая, что  $i_A^{\text{диф}}$  уменьшается во времени по обобщенному закону Коттреля:

$$i_A^{\text{диф}}(t) = \text{const} \cdot t^{-k}, \quad (4)$$

определяют графически параметры  $k$  и  $\text{const}$ . Затем по (4) рассчитывают значения  $i_A^{\text{диф}}$  для разных моментов времени  $t \geq \tau_{\text{кр}}$ , а зная  $i_A(t)$ , по (3) определяют  $i_B^{\text{фп}}$ .

Интерпретацию потенциостатических токовых транзиев анодного фазообразования удобно вести, представив их в форме зависимостей  $i_B^{\text{фп}}$  от времени фазообразования  $t_{\text{фп}} = t - \tau_{\text{кр}}$ . Для установления природы лимитирующей стадии фазовых превращений привлекается теоретическая база процессов 2D- и 3D-нуклеации, использующая систему диагностических критериев обработки токового транзिएнта [27—30]. Известно, что СР серебра из **Ag,Pd-сплавов лимитируется твердофазной взаимодиффузией компонентов** [31], что позволяет распространить развитый в [26] подход к изучению кинетики ФП при закритических потенциалах и на эти сплавы. Ситуация, однако, осложняется возможностью окисления палладиевой компоненты в водном растворе [31] и, как следствие, необходимостью тщательного изучения морфологического состояния и химического состава поверхностного слоя **Ag,Pd-сплавов, подвергнутых анодному окислению**.

**Цель работы:** установить кинетические закономерности гетерогенного фазообразования палладия в ходе анодного селективного растворения Ag,Pd-сплавов на основе серебра.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на поликристаллических сплавах системы Ag-Pd (объемная атомная доля палладия  $x_{\text{Pd}} \leq 0,30$ ), полученных прямым сплавлением компонентов в индукционной вольфрамовой печи в тиглях из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при 1723 К с последующим охлаждением до 1373 К и закалкой в воде. Согласно диаграмме состояния, температуре отжига и режиму закалки полученные системы представляли собой статистически разупорядоченные твердые растворы [32].

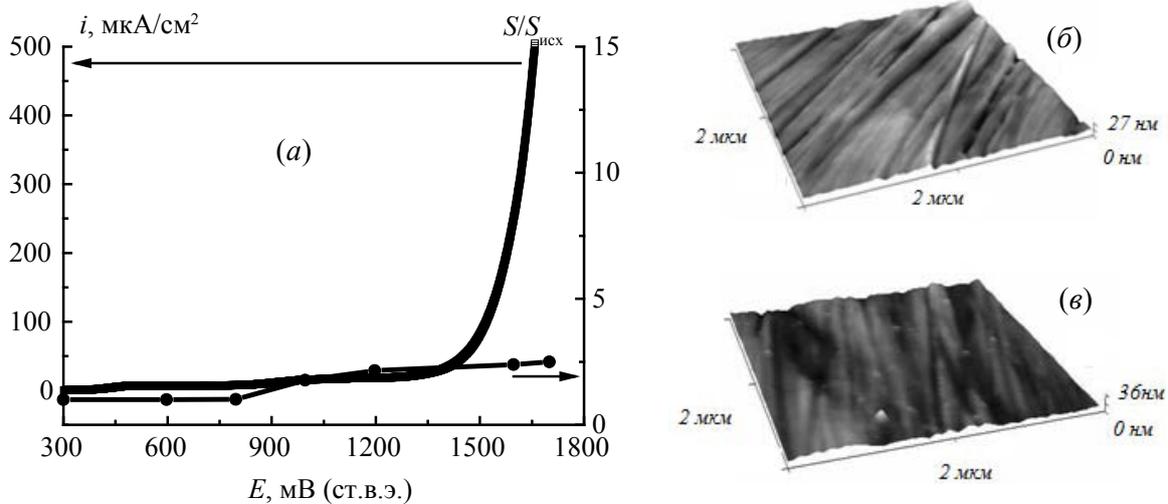
При изготовлении электродов сплавы разрезали, шлифовали и помещали в оправу из полимеризуемой эпоксидной смолы. Подготовка поверхности электрода включала зачистку на шлифовальной бумаге, полировку до зеркального блеска на замше с водной суспензией MgO, обезжиривание этиловым или изопропиловым спиртом и промывку бидистиллированной водой.

Рабочие растворы  $a \text{ M KNO}_3$  ( $a = 0—1$ )+ $b \text{ M HNO}_3$  ( $b = 10^{-3}—0,1$ )+ $10^{-3} \text{ M AgNO}_3$  готовили на бидистиллированной воде из ч.д.а. или х.ч. солей, а также фиксанального раствора азотной кислоты. Деаэрацию рабочих растворов химически чистым аргоном проводили непосредственно в ячейке в течение не менее 2 часов. Эксперименты вели в неперемешиваемых растворах в стандартной трехэлектродной ячейке с разделенными пространствами рабочего и вспомогательного (платинового) электродов. Хлоридсеребряный электрод сравнения находился в отдельном сосуде и соединялся с ячейкой электролитическим мостиком, заполненным насыщенным раствором нитрата аммония, с капилляром Луггина. Значения потенциалов приведены относительно стандартного водородного электрода, плотности тока рассчитаны на видимую геометрическую площадь электрода  $S_{\text{геом}}$ . Для получения поляризационных  $I, E$ -кривых и токовых  $I, t$ -транзиев применяли компьютеризованный потенциостатический комплекс IPC-Pro-L.

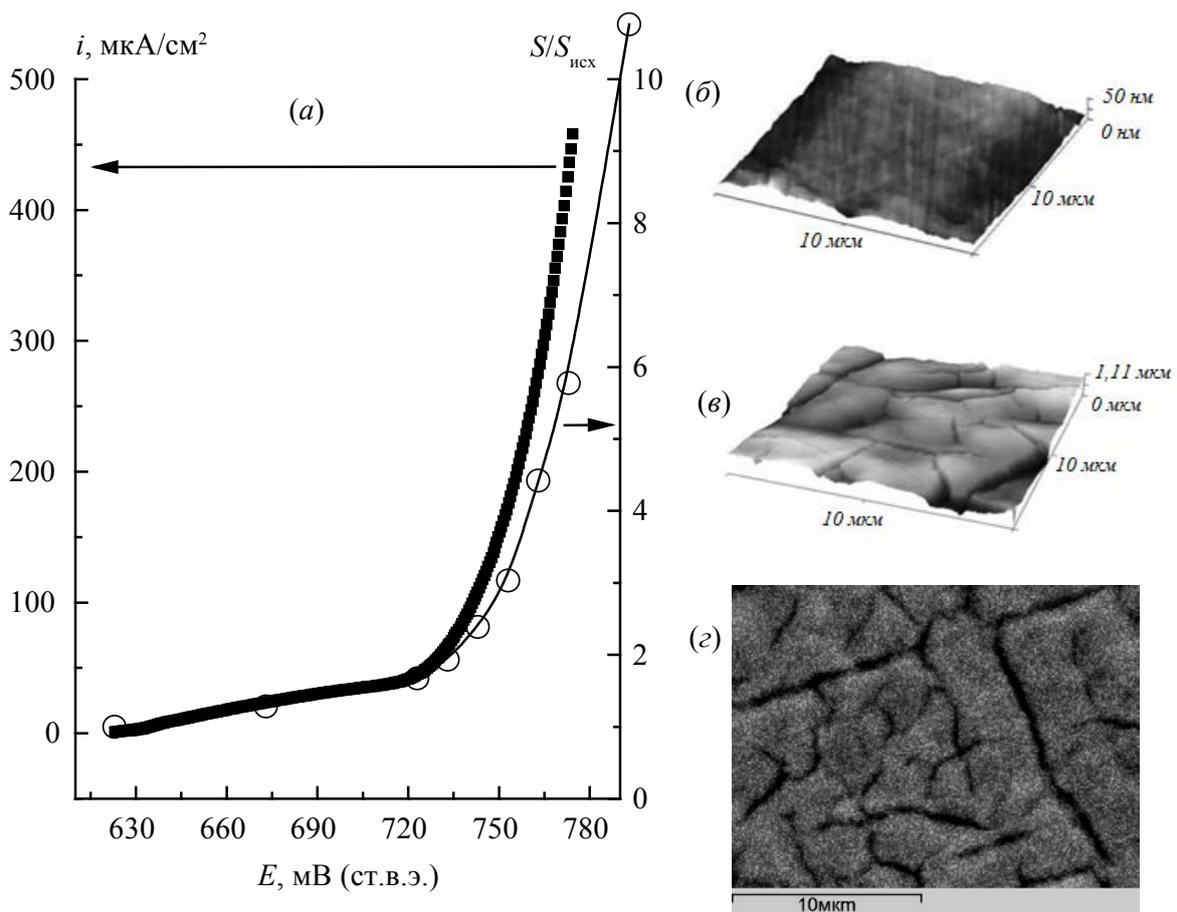
Степень развития поверхности Ag,Pd-сплавов после поляризации относительно исходного состояния определяли диффузионно-кинетическим методом [33]. Морфологию электродной поверхности исследовали методами сканирующей зондовой и электронной микроскопии. AFM-исследования реализованы на приборе Solver P47PRO с кантилевером марки NSG 20, изготовленным из кремния и покрытым золотом, в полуконтактном режиме сканирования образца; SEM-исследования проводились на приборе JSM-6380LV.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анодный процесс на Ag,Pd-сплавах в кислой нитратной среде протекает с заметной скоростью лишь при достижении определенного потенциала  $E_{\text{кр}}$ , когда на поляризационной кривой наблюдается резкий рост тока (рис. 1—3). При этом существенных морфологических изменений на поверхности сплава Ag<sub>30</sub>Pd после его анодного растворения, судя по AFM- и SEM-микрофотографиям, не наблюдается (рис. 1). Незначительно изменяется и степень развития поверхности  $S/S_{\text{исх}}$ , найденная по



**Рис. 1.** (а) — Анодная поляризационная кривая и зависимость степени развития электродной поверхности от потенциала для сплава Ag30Pd в 0,1 М  $\text{KNO}_3 + 10^{-3}$  М  $\text{AgNO}_3 + 10^{-3}$  М  $\text{HNO}_3$ ; (б) — AFM-изображение исходной поверхности сплава Ag30Pd; (в) — AFM-изображение поверхности сплава Ag30Pd после анодной поляризации в 0,1 М  $\text{KNO}_3 + 10^{-3}$  М  $\text{AgNO}_3 + 10^{-3}$  М  $\text{HNO}_3$  при потенциале  $E = 1620$  мВ; пропущенный заряд составил 230 мКл/см<sup>2</sup>



**Рис. 2.** (а) — Анодная поляризационная кривая и зависимость степени развития электродной поверхности от потенциала для сплава Ag4Pd в 0,1 М  $\text{KNO}_3 + 10^{-3}$  М  $\text{AgNO}_3 + 10^{-3}$  М  $\text{HNO}_3$ ; (б) — AFM-изображение исходной поверхности сплава Ag4Pd; (в) — AFM-изображение и (г) — SEM-изображение поверхности сплава Ag4Pd после анодной поляризации в 0,1 М  $\text{KNO}_3 + 10^{-3}$  М  $\text{AgNO}_3 + 10^{-3}$  М  $\text{HNO}_3$  при потенциале  $E = 800$  мВ; пропущенный заряд составил 125 мКл/см<sup>2</sup>

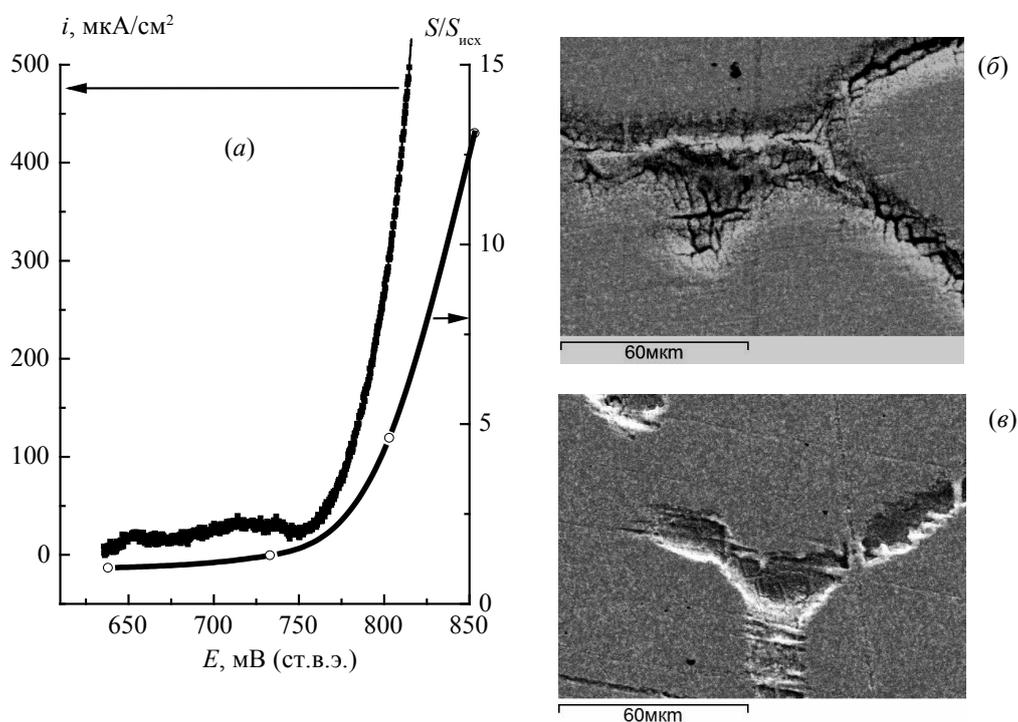
отношению предельных диффузионных токов катодного восстановления ионов  $\text{Ag}^+$  на исходной и анодно-модифицированной поверхности. По всей видимости, потенциал перегиба на анодной поляризационной кривой твердого раствора  $\text{Ag}_30\text{Pd}$  отвечает началу процесса анодного выделения кислорода, при этом электродная поверхность остается морфологически стабильной.

Иная ситуация наблюдается в случае сплавов с меньшим содержанием палладия. Так, степень развития поверхности сплавного электрода  $\text{Ag}_4\text{Pd}$ , начиная с  $E = E_{\text{кр}}$ , растет симбатно с анодным током окисления (рис. 2). Сопоставление анодных вольтамперограмм и кулонограмм сплава, полученных в ходе его анодного растворения в нитратных растворах с различным содержанием ионов  $\text{Ag}^+$ , показывает, что критическому потенциалу отвечает вполне определенный электрический заряд  $q_{\text{Ag}}^{\text{кр}}$  (рис. 4). Его значение, как и предполагалось в [8—11], является инвариантным к ионному составу раствора, в частности, к изменению концентрации ионов  $\text{Ag}^+$ , ибо  $q_{\text{Ag}}^{\text{кр}}$  является термодинамическим параметром развития электродной поверхности, отвечающим достижению критического уровня вакансионной дефектности неравновесного по-

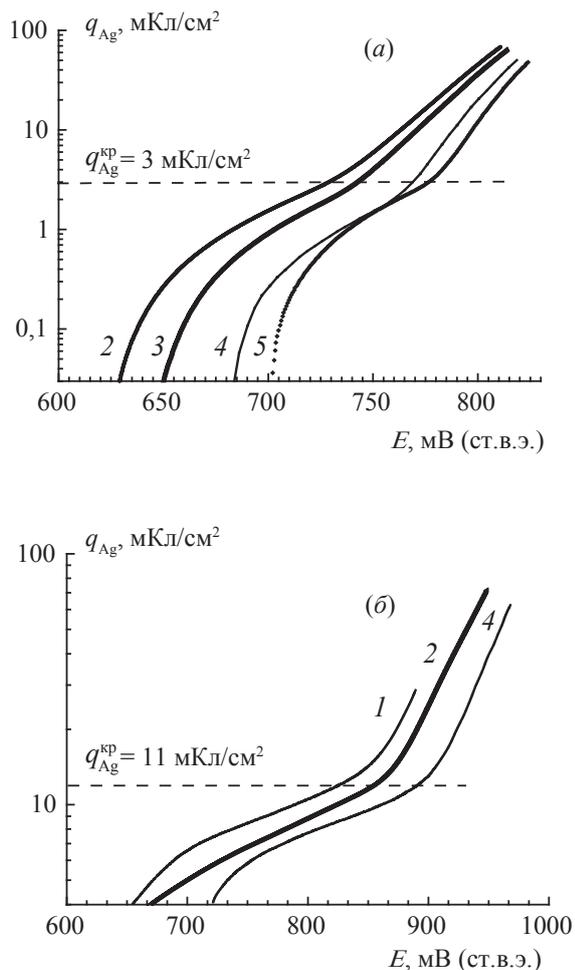
верхностного слоя растворяющегося  $\text{Ag}_x\text{Pd}$ -сплава.

Судя по микрофотографиям поверхности (рис. 2), анодное окисление сплава  $\text{Ag}_4\text{Pd}$  при  $E > E_{\text{кр}}$  и выполнении условия  $q_{\text{Ag}} > q_{\text{Ag}}^{\text{кр}}$  приводит к существенным изменениям в морфологии электрода, на поверхности которого выявляются выступы и трещины нано- и микрометрового масштаба, отсутствующие до начала поляризации. Энергодисперсионный анализ морфологически развитого поверхностного слоя свидетельствует о его заметном обогащении (в среднем до 13—14 ат. %) палладием, что подтверждает истинно селективный характер анодного растворения сплава.

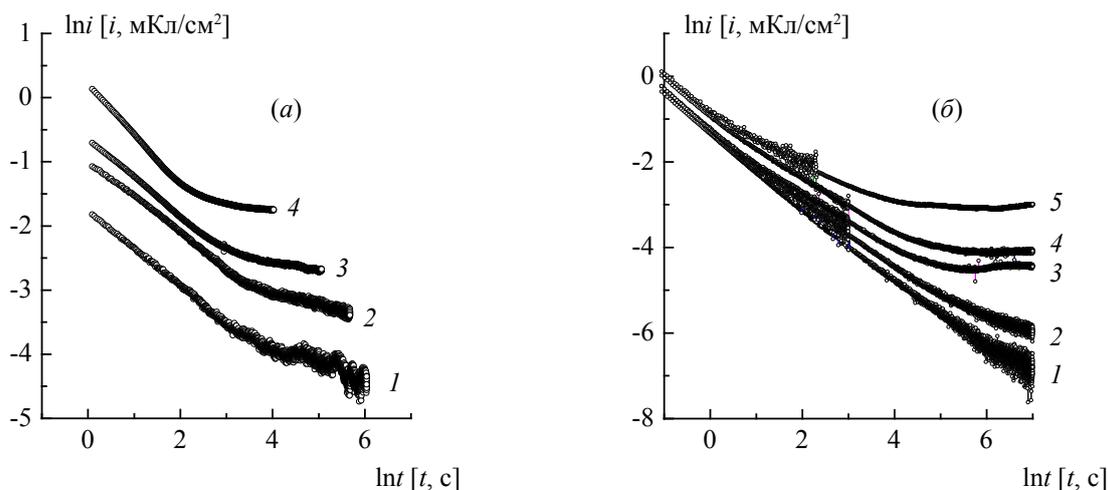
Аналогичная картина наблюдается и при анодном окислении сплава  $\text{Ag}_8\text{Pd}$  (рис. 3 и 4), однако развитие поверхности этого сплава начинается при пропускании большего электрического заряда и при более положительных анодных потенциалах, хотя также локализуется преимущественно по границам кристаллитов (рис. 3). Помимо обогащения поверхности палладием (до 18—19 ат. %), энергодисперсионный анализ указывает на наличие кислородсодержащих соединений в областях с развитой морфологией, в которых атомная доля  $x_{\text{O}}$  достигает 38 ат. %. Учитывая, что растворение



**Рис. 3.** (а) — Анодная поляризационная кривая и зависимость степени развития электродной поверхности от потенциала для сплава  $\text{Ag}_8\text{Pd}$  в  $0,1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3$ ; (б) — SEM-изображение поверхности сплава  $\text{Ag}_8\text{Pd}$  после анодной поляризации в  $0,1 \text{ M KNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3 + 10^{-3} \text{ M HNO}_3$  при потенциале  $E = 860 \text{ мВ}$ , пропущенный заряд составил  $150 \text{ мКл/см}^2$ ; (в) — SEM-изображение поверхности сплава  $\text{Ag}_8\text{Pd}$  после анодной поляризации в  $0,1 \text{ M HNO}_3 + 10^{-3} \text{ M AgNO}_3$  при потенциале  $E = 823 \text{ мВ}$ , пропущенный заряд составил  $150 \text{ мКл/см}^2$



**Рис. 4.** Анодные кулонограммы селективного растворения сплавов Ag4Pd (а) и Ag8Pd (б) в 0,1 М  $\text{KNO}_3 + 10^{-3}$  М  $\text{HNO}_3 + x$  М  $\text{AgNO}_3$  при  $x = 10^{-4}$  (1);  $5 \cdot 10^{-4}$  (2);  $10^{-3}$  (3);  $5 \cdot 10^{-3}$  (4);  $10^{-2}$  (5)

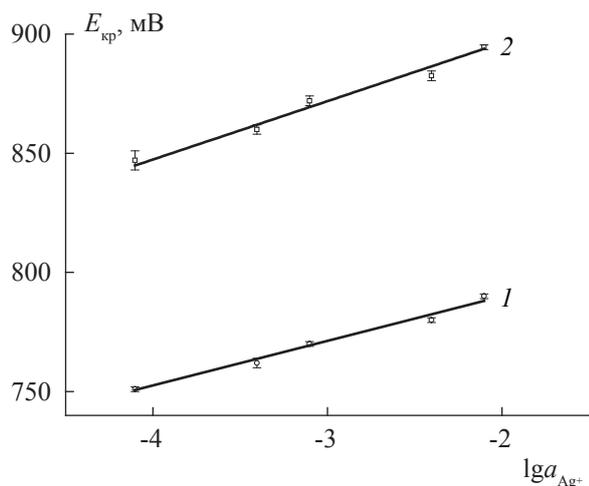


**Рис. 5.** (а) — Хроноамперограммы сплава Ag4Pd, полученные в растворе 0,1 М  $\text{KNO}_3 + 10^{-3}$  М  $\text{AgNO}_3 + 10^{-3}$  М  $\text{HNO}_3$  при потенциале 723 мВ (1), 733 мВ (2), 743 мВ (3), 763 мВ (4); (б) — Хроноамперограммы сплава Ag8Pd, полученные в растворе 0,1 М  $\text{HNO}_3 + 10^{-3}$  М  $\text{AgNO}_3$  при потенциале 733 мВ (1), 753 мВ (2), 763 мВ (3), 773 мВ (4) и 783 мВ (5)

серебра в подкисленном нитратном растворе осуществляется в форме простых ионов  $\text{Ag}^+$  [34] и не сопровождается образованием  $\text{Ag}_2\text{O}$ , можно предположить окисление палладиевой компоненты сплава в области критического потенциала с накоплением оксида палладия.

Действительно, согласно диаграмме Пурбэ для системы Pd —  $\text{H}_2\text{O}$  [35] при pH = 3—3,5 возможно окисление палладия до PdO при потенциалах ~700 мВ. Поскольку термодинамическая активность палладия в развитом поверхностном слое анодно-модифицированного сплава превышает единицу [25, 31], то его окисление в области анодных закритических потенциалов сплава Ag8Pd в растворе состава 0,1 М  $\text{KNO}_3 + 10^{-3}$  М  $\text{HNO}_3 + 10^{-3}$  М  $\text{AgNO}_3$  представляется весьма вероятным. Ясно, что расширению области стабильного существования Pd<sup>0</sup> должно способствовать снижение pH раствора. Действительно, на SEM-микрофотографиях поверхности сплава Ag8Pd, подвергнутого закритической потенциостатической анодной поляризации в более кислом растворе 0,1 М  $\text{HNO}_3 + 0,1$  М  $\text{AgNO}_3$  (pH ~ 1,5) при  $E < 850$  мВ (рис. 3 в) также наблюдаются морфологические изменения и выявляется обогащение поверхности палладием, однако теперь присутствие кислорода не регистрируется, а значит растворение сплава можно считать истинно селективным.

Хроноамперограммы сплавов Ag4Pd и Ag8Pd, полученные в ходе анодной закритической поляризации (рис. 5), в целом нелинейны, но частично спрямляются в двойных логарифмических координатах при  $t \leq \tau_{кр}$ . Поскольку при таких временах



**Рис. 6.** Влияние активности ионов  $Ag^+$  на критический потенциал сплавов  $Ag_4Pd$  (1) и  $Ag_8Pd$  (2)

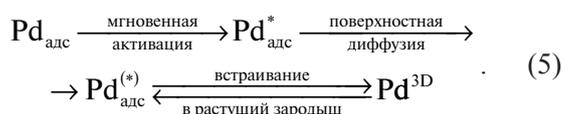
в системе возможен единственный процесс — ионизация серебра, то спрямление участка бимолекулярной кривой спада тока, согласно (4), свидетельствует о диффузионном характере кинетических ограничений этого процесса при докритических условиях поляризации.

Твердофазный массоперенос в значительной мере определяет кинетику растворения серебра из  $Ag,Pd$ -сплава и при закритической анодной поляризации. К такому заключению приводит анализ зависимости критического потенциала от активности  $Ag^+$ , линеаризующейся в полулогарифмических координатах (рис. 6). Для сплавов  $Ag_4Pd$  и  $Ag_8Pd$  параметр  $dE_{кр}/d \lg a_{Ag^+}$  равен  $0,018 \pm 0,001$  и  $0,024 \pm 0,001$  В соответственно. Согласно [36] это свидетельствует о том, что ни стадия разряда/ионизации, ни диффузия ионов, для которых  $dE_{кр}/d \lg a_{Ag^+} = 0$ , в чистом виде не определяют кинетику селективного растворения  $Ag,Pd$ -сплавов в закритической области потенциалов. То же касается и смешанной электрохимически-жидкофазно-

диффузионной кинетики. Полностью не контролирует процесс  $CP$  сплава при  $E \geq E_{кр}$  и твердофазная диффузия серебра, так как в этом случае  $dE_{кр}/d \lg a_{Ag^+} = 0,059$  В. Скорее всего, речь должна идти о смешанном контроле растворения стадиями переноса заряда и диффузии в сплаве, либо о затруднениях сопряженного жидкофазно-твердофазного транспорта.

Подтвердив диффузионный характер кинетических ограничений избирательного растворения серебра, по формуле (3) можно найти скорость нуклеационной стадии фазовой перегруппировки ад-атомов палладия. Полученные зависимости токов фазовой перегруппировки палладия  $i_{Pd}^{fn}$  перестраивали в координатах, критериальных для различных моделей процесса гетерофазной нуклеации (табл. 1);  $K_i$  — эффективные константы скорости фазообразования, вид которых достаточно сложен. Различали ситуации с прямым встраиванием ад-атома палладия или его поверхностной диффузией к растущему двумерному или трехмерному зародышу  $Pd^0$  в условиях мгновенной ( $v = 0$ ) или непрерывной ( $v = 1$ ) активации центров зародышеобразования [27—30].

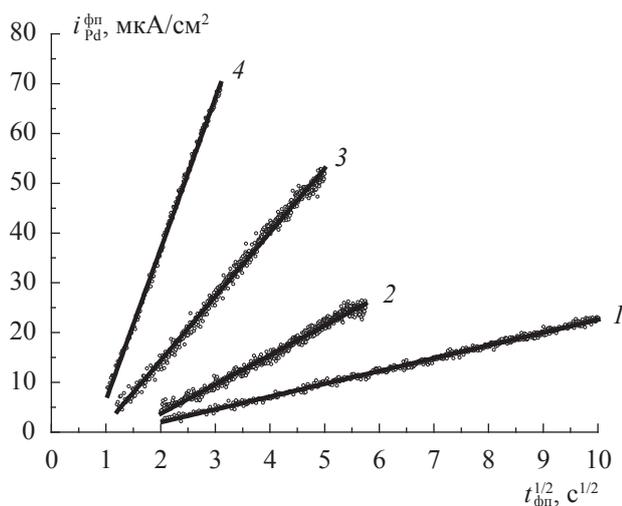
Оказалось, что для обеих сплавных систем линеаризация токовых зависимостей фазовой перегруппировки (рис. 7) наблюдается только в координатах, критериальных для трехмерной нуклеации в поверхностно-диффузионном режиме в соответствии со схемой:



При одном и том же превышении критического потенциала  $\Delta E_{кр} = E - E_{кр}$  переход от сплава  $Ag_4Pd$  к  $Ag_8Pd$  приводит к снижению  $i_{Pd}^{fn}$ . В то же время рост  $\Delta E_{кр}$  заметно увеличивает скорость фазовой перегруппировки палладия, что указы-

**Таблица 1.** Токовые транзиенты процесса анодного фазообразования через стадии 2D- и 3D-нуклеации

Геометрия роста зародыша	Режим роста зародыша	Координаты линеаризации токового транзиента	Источник
2D	Кинетический	$\ln(i_{Pd}^{fn}/t_{fn}^{1+v}) = const_1 - K_1 t_{fn}^{2+v}$	[27]
	Поверхностно-диффузионный	$\ln(i_{Pd}^{fn}/t_{fn}^v) = const_2 - K_2 t_{fn}^{1+v}$	[27,28]
3D	Кинетический	$i_{Pd}^{fn} = K_3 t_{fn}^{2+v}$	[29,30]
	Поверхностно-диффузионный	$i_{Pd}^{fn} = K_4 t_{fn}^{\frac{1}{2}+v}$	[27, 28]



**Рис. 7.** Транзиенты токов гетерогенной нуклеации палладия в ходе анодного селективного растворения сплавов Ag8Pd (1) и Ag4Pd (2—4) при превышении соответствующего критического потенциала на 40 (2), 50 (1, 3) и 60 мВ (4) в кислом нитратном растворе. Токосые зависимости перестроены в координатах, отвечающих диффузионному режиму роста трехмерного зародыша с мгновенной активацией потенциальных центров зародышеобразования

вает на определяющую роль растворения серебра из сплава в кинетике фазообразования. Именно селективное растворение, ускоряющееся с ростом  $x_{Ag}$  и  $\Delta E_{кр}$ , приводит к резкому увеличению концентрации вакансий в поверхностном слое сплава и, как следствие, пересыщению по ад-атомам палладия при достижении критического потенциала.

С ростом анодного потенциала увеличивается и параметр  $K_4$ , определяемый из наклона линейной  $i_{Pd}^{fn}, t_{fn}^{1/2}$ -зависимости (рис. 7). Интересно отметить, что для аналогичного процесса в ходе СР золото-содержащих сплавов константа скорости принимает заметно более высокие значения [37, 38]. Учитывая, что константа  $K_4 = \text{const} \cdot n_0 (D_S \Delta c)^{3/2}$  [27] зависит от числа активных центров нуклеации  $n_0$ , концентрации ад-атомов  $\Delta c$  и коэффициента поверхностной диффузии  $D_S$  благородного металла, для металлических систем сходного состава и при одинаковом превышении критического потенциала данный эффект можно объяснить лишь более низкой диффузионной подвижностью ад-атомов палладия по сравнению с золотом.

## ВЫВОДЫ

1. Критический потенциал и критический заряд развития поверхности при анодном селективном

растворении Ag,Pd-сплавов в кислой нитратной среде увеличиваются с ростом атомной доли палладия в сплаве. В отличие от критического потенциала, критический заряд инвариантен к ионному составу раствора электролита.

2. Переход серебра из Ag,Pd-сплава в раствор электролита при закритических потенциалах в значительной степени лимитируется объемно-диффузионным массопереносом в жидкой и твердой фазах.

3. Анодное формирование собственной фазы палладия Pd<sup>0</sup> на этапе гетерогенной нуклеации на поверхности Ag,Pd-сплавов протекает в условиях мгновенной активации центров зародышеобразования и определяется поверхностно-диффузионным подводом ад-атомов палладия к растущему трехмерному зародышу.

4. Парциальная скорость и эффективная константа скорости нуклеационного процесса возрастают по мере превышения анодного потенциала над критическим, однако снижаются с ростом объемного содержания палладия в сплаве.

*Выражаем признательность Гречкиной М. В. и Агапову Б. Л. за помощь в проведении AFM- и SEM-исследований.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1967. V. 114. № 7. P. 698.
2. Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. № 2. P. 143.
3. Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1970. V. 117. № 1. P. 8.
4. Holliday J. E., Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 4. P. 470.
5. Gardiazabal I. I., Galvele I. R. // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 2. P. 255.
6. Jung D. Y., Metzgen M. // J. Electrochem. Soc. 1982. V. 129. № 8. P. 319.
7. Gniewek J., Pezy J., Baker B. G., et al. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. № 1. P. 17.
8. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 1. С. 3.
9. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 6. С. 883.
10. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 3. С. 355.
11. Зарцын И. Д., Введенский А. В., Маршаков И. К. // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 4. С. 544.
12. Forty A. I. // Gold Bull. 1981. V. 14. № 1. P. 25.
13. Forty A. I., Rowlands G. // Phyl. Mag. 1981. V. 43A. № 1. P. 171.
14. Swann P. R. // Corrosion (USA). 1969. V. 25. № 4. P. 147.

15. *Pickering H. W.* // J. Electrochem. Soc. 1968. V. 115. № 7. P. 690.
16. *Pickering H. W., Kim Y. S.* // Corrosion Sci. 1982. V. 22. № 7. P. 621.
17. *Wu Y. C., Pickering H. W., Geh S., et al.* // Surf. Sci. 1991. V. 246. № 1—3. P. 468.
18. *Landolt D.* // Surf. And Interf. Anal. 1990. V. 15. № 7. P. 395.
19. *Kabius B., Kaiser H., Kaesche H.* // Surface, Inhibitors and Passivation: Proc. Int. SymP. Honor. Dr. N. Hackerman on his 75<sup>th</sup> Birthday — Pennington (N.Y.). 1986. P. 562.
20. *Pickering H. W., Byrne P. J.* // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. № 2. P. 209.
21. *Pickering H. W.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 11. P. 1492.
22. *Pryor M. I., Fister I. C.* // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. № 6. P. 1230.
23. *Keir D. S., Pryor M. I.* // J. Electrochem. Soc. 1980. V. 127. № 10. P. 2138.
24. *Kaiser H.* // Werkst. Und Korros. 1989. Bd. 40. № 1. S. 1.
25. *Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю. и др.* Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 1988. 208 с.
26. *Козадеров О. А., Королева О. В., Введенский А. В.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 1. С. 34.
27. *Гамбург Ю. Д.* Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов. М.: Янус-М, 1997. 384 с.
28. *Armstrong R. D., Harrison J. D.* // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. № 3. P. 328.
29. *Исаев В. А., Барабошкин А. Н.* // Электрохимия. 1985. Т. 21. № 7. С. 960.
30. *Исаев В. А., Барабошкин А. Н.* // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 2. С. 227.
31. *Стороженко В. Н.* Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежский государственный университет, 1994. 354 с.
32. *Хансен М., Андерко К.* Структуры двойных сплавов: справочник. М.: Metallurgizdat, 1962. Т. 1 608 с.
33. *Козадеров О. А.* Дисс. ... канд. хим. наук. Воронеж: Воронежский государственный университет, 2005. 171 с.
34. *Введенский А. В., Стекольников Ю. А., Тутукина Н. М. и др.* // Электрохимия. 1982. Т. 18, №12. С. 1646.
35. *Pourbaix M. J. N.* // Platinum Metals Rev. 1959. V. 3. № 3. P. 100.
36. *Введенский А. В., Козадеров О. А., Королева О. В.* // Коррозия: материалы и защита. 2007. Вып. 3. С. 7.
37. *Козадеров О. А., Королева О. В., Введенский А. В.* // Физикохимия по-верхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 3. С. 259.
38. *Козадеров О. А., Саратовова А. В., Введенский А. В.* // Физикохимия по-верхности и защита материалов. 2009. Т. 45. № 6. С. 579.

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

*Дорохов Андрей Владимирович* — студент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

*Введенский Александр Викторович* — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

*Kozaderov Oleg A.* — PhD (Chem.), assistant professor of Physical Chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

*Dorokhov Andrei V.* — the student of Physical Chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208538, e-mail: ok@chem.vsu.ru

*Vvedenskii Alexandr V.* — grand PhD (Chem.), professor, chief of Physical Chemistry chair, Voronezh State University; tel.: (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru