

АНОДНОЕ ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ОКСИДОВ МЕДИ НА Cu,Zn(α)-СПЛАВАХ СО СТРУКТУРНО-РАЗУПОРЯДОЧЕННЫМ ПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ

© 2017 М. М. Муртазин, Д. С. Елисеев, Т. М. Китаева, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский

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

Поступила в редакцию 24.01.2017 г.

Аннотация. Исследованы закономерности анодного роста и установлены некоторые электронные характеристики оксидов меди на Cu,Zn(α)-сплавах (содержание цинка до 30 ат.%) с контролируемым уровнем структурно-вакансионной дефектности поверхностного слоя. Показано, что с ростом потенциала селективного растворения сплавов в 0.01 М HCl + 0.09 М KCl коэффициент взаимодиффузии компонентов, а также концентрация вакансий в поверхностном слое сплава увеличиваются. Основные закономерности анодного формирования оксидов Cu(I) и Cu(II) в 0.1 М KOH на α -латунях, а также потенциал плоских зон не зависят от объемной концентрации цинка и содержания сверхравновесных вакансий. Тем не менее, концентрация акцепторных дефектов в обоих оксидах меди, характеризующихся *p*-типом проводимости, заметно повышается с ростом вакансионной дефектности поверхностного слоя α -латуни.

Ключевые слова: медно-цинковые сплавы, селективное растворение, поверхностный слой, вакансионная дефектность, анодное оксидообразование.

ВВЕДЕНИЕ

Применение оксидных фаз в электрокатализе, оптоэлектронике, электрохимической энергетике или сенсорике определяется набором их структурно-чувствительных параметров, прежде всего, типом проводимости, природой и концентрацией дефектов. Для анодно формируемых пленочных оксидных фаз эти параметры зависят от состава раствора, потенциала оксидообразования, а также от химического состава и структурно-морфологического состояния подложки. В частности, с использованием комплекса физических *ex-situ* методов, электрохимических и фотоэлектрохимических *in-situ* измерений установлена зависимость основных закономерностей анодного формирования и некоторых свойств оксидов Cu(I) и Cu(II) от концентрации золота в Cu,Au-сплавах [1–3] и кристаллографической ориентации монокристаллов меди [4–6].

Еще один из возможных, но практически не изученных каналов воздействия на свойства оксидной фазы – использование в качестве подложки металла со структурно-разупорядоченным поверхностным слоем. Такой слой, применительно к меди, может быть получен в результате предварительного селективного растворения (СР) цинка из Cu,Zn-сплавов, исходный состав которых отвечает α -фазе.

Важно, что в результате СР поверхностный слой α -латуни обогащается не только электроположительным компонентом, но и точечными дефектами структуры (вакансиями), отвечающими позициям, ранее занимаемым атомами цинка. Концентрация вакансий N_{\square} в поверхностном слое, теперь представляющем практически чистую медь, способна значительно превысить равновесную, а это приводит к искажению кристаллической решетки меди и росту ее термодинамической активности [7–10]. Не исключено, что повышенная активность меди, оставшейся на поверхности α -латуни после СР цинка, интенсифицирует процессы оксидообразования, а повышенное содержание вакансий в поверхностном слое подложки влияет на структурно-чувствительные характеристики растущей оксидной фазы. Представляется, что особенно ярко эти эффекты могут проявляться на начальном этапе анодного оксидообразования, пока толщина оксидной пленки еще мала, а потому влияние структурно-разупорядоченной подложки наиболее заметно.

Анодное поведение предварительно неполяризованных Cu,Zn-сплавов в условиях оксидообразования изучено в ряде работ [11–14]. Основное внимание уделено качественному и количественному составу формирующихся продуктов, реже –

структурным особенностям и кинетическим закономерностям их образования.

Так, в [11] указано, что в щелочных растворах на Cu,Zn-сплавах с малым объемным содержанием цинка состав и, вероятно, структура оксидной пленки такие же, как и на меди. Пленка, анодно формируемая на сплаве Cu₁₀Zn, главным образом состоит из Cu₂O и CuO/Cu(OH)₂, а также включает небольшое количество ZnO. Количество последнего настолько мало, что может быть определено только с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Однако с увеличением содержания цинка в сплаве до 40 ат.% пассивная пленка уже состоит преимущественно из оксида цинка.

В [12] отмечено, что электрохимическое поведение латуней в щелочных хлоридсодержащих растворах подобно поведению меди, поскольку цинк очень быстро покидает поверхность сплава. Потенциал пика, характеризующего анодное образование оксида Cu(I), практически не зависит от состава сплава. Цинк, в следовых количествах содержащийся в поверхностной зоне сплава, окисляется до ZnO. Интересно, что оксиды меди и цинка расположены послойно: по мере смещения потенциала в положительном направлении сначала формируется гидратированный оксид цинка ZnO·xH₂O, на нем растет Cu₂O, а уже затем – CuO. Общая толщина оксидной пленки возрастает при переходе от меди к латуням. При этом по мере роста концентрации цинка основные изменения касаются толщины пленок Cu₂O и ZnO, в то время как толщина слоя CuO меняется незначительно. Полагают, что определяющее влияние как на пассивность латуни, так и на ее нарушение оказывает состав пленки, но не ее толщина, поскольку именно наличие оксида цинка с n-типом проводимости повышает электропроводность пленки и снижает ее защитное действие.

Того же мнения придерживаются и авторы [13, 14], отмечающие повышенную склонность латуней, в сравнении с медью, к питтинговой коррозии в слабощелочных хлоридсодержащих средах. В качестве вероятной причины рассматривается увеличение количества оксидов цинка в составе пассивной пленки с ростом концентрации цинка в сплаве. Оксиды Zn(II) более склонны к растворению в агрессивных средах, чем оксиды меди Cu(I) и Cu(II), а потому защитные свойства пассивной пленки на латуни снижаются.

Кинетические исследования анодного растворения сплавов в условиях оксидообразования крайне ограничены, прежде всего, из-за сложности

определения парциальных токов отдельных процессов. В данной работе в качестве модельной системы выбраны сплавы Cu-Zn (α -фаза). Кинетика анодного окисления их компонентов в щелочных средах достаточно хорошо изучена [1–6, 15–19]; то же касается закономерностей селективного растворения латуней в кислых средах [7–10].

Предварительное СР Cu,Zn-сплавов с целью создания заданного уровня вакансионной дефектности в их поверхностном слое проводили в кислой хлоридной среде при потенциалах, отвечающих области термодинамической стабильности меди, что обеспечивает совпадение тока поляризации I с парциальным током по цинку. Поскольку после предварительного СР поверхность латуни практически не содержит цинка, то последующее формирование оксидов протекает практически на чистой, но структурно-разупорядоченной меди.

Цель работы – выявить влияние уровня структурно-вакансионной дефектности в поверхностном слое Cu,Zn(α)-сплавов на основные закономерности начального этапа анодного оксидообразования и некоторые свойства наноразмерных пленочных оксидов Cu(I) и Cu(II).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве рабочего использовали стационарный поликристаллический электрод, полученный термическим сплавлением меди и цинка (чистота металлов 99.99 мас %). Атомная доля цинка в сплавах составляет 10; 15; 20 и 30 ат.%. Состав сплавов подтвержден данными РФЭС, проведенной на спектрометре S8 TIGER¹. Количество примесей, содержащихся в сплавах, не превышает десятых долей процента (табл. 1).

Образцы армированы в оправку из полимеризованной эпоксидной смолы; рабочая поверхность электродов ориентирована горизонтально. Подготовка поверхности включала зачистку на шлифовальной бумаге с размером зерна абразива менее 10 мкм, полировку на замше и промывание изопропиловым спиртом. Значения плотности тока i приведены в расчете на единицу геометрической поверхности электрода S_g . Потенциалы даны по шкале стандартного водородного электрода.

Рабочие растворы 0.1 М КОН и 0.01 М HCl + 0.09 М KCl готовили на бидистиллированной воде из реактивов марки х.ч. и деаэрировали барботажем аргона. Трехэлектродная ячейка для электрохимических исследований выполнена из стекла, вспомо-

¹ Использовано оборудование Центра коллективного пользования ВГУ.

Таблица 1. Химический состав сплавов по данным РФЭС
 [Table 1. Chemical composition of alloys by the data of XPS]

Alloy	Element, mass. %							
	Cu	Zn	Si	P	Ca	Cl	Ag	Fe
Cu10Zn	87.9	11.0	0.21	0.19	0.12	0.09	0.08	0.06
Cu15Zn	75.8	14.9	0.83	3.50	0.91	1.26	0.12	0.41
Cu20Zn	77.9	21.2	0.04	0.20	0.24	0.07	0.06	0.13
Cu30Zn	62.3	30.3	1.15	3.83	0.99	0.78	0.16	0.36

могательный электрод – платиновый, электрод сравнения – хлоридсеребряный.

Электрохимические исследования проведены на компьютеризированном потенциостате IPC-Compact. Предварительное определение области потенциалов СР сплавов проводилось потенциодинамическим методом в деаэрированном растворе 0.01 М HCl + 0.09 М KCl. Для стандартизации исходного состояния поверхности рабочий электрод на 240 с погружали в ячейку, заполненную данным раствором, под защитным потенциалом, исключающим растворение цинка и равным –1.10 В. Последующие измерения включали два основных этапа. На первом, с целью получения образцов α-латуни со структурно-разупорядоченным поверхностным слоем, характеризуемым различными уровнем вакансионной дефектности, непосредственно после катодной подготовки осуществляли потенциостатическое СР цинка. Поляризацию вели при нескольких потенциалах, отвечающих области термодинамической стабильности меди, одновременно фиксируя *I,t*-зависимость. Продолжительность СР обычно не превышала 60 с, отвечая снижению значений *I* до уровня фоновых токов.

На втором этапе образец α-латуни с химически измененным и структурно-разупорядоченным слоем быстро переносили в ячейку со щелочным раствором, где состояние поверхности электрода стандартизировали путем катодной поляризации в течение 300 с при $E_c = -1.0$ В, цель которой – восстановление воздушно-оксидных пленок. Последующее получение циклических *i-E(t)* зависимостей проводили в режиме сканирования потенциала электрода от E_c до E_a и обратно со скоростью $v = 10$ мВ/с. Значения E_c и E_a выбирали таким образом, чтобы избежать интенсивного выделения водорода и кислорода. В отдельной серии экспериментов осуществляли потенциостатическое формирование оксида при потенциалах роста оксида Cu(I) или Cu(II). Поляризацию прекращали, когда оксид, по данным кулонометрии, достигал заданной оценочной толщины *L*.

Для более корректного расчета *L* определяли токовую эффективность оксидообразования, ме-

рой которой служила величина выхода по току $\Psi = Q_c/Q_a$. Здесь Q_a – анодный заряд формирования пленки; Q_c – катодный заряд ее восстановления после смены раствора. При этом:

$$L = \psi \frac{AQ_a}{zFS\rho}, \quad (1)$$

где *A* и ρ – молярная масса и плотность оксида Cu₂O или CuO; *S* – истинная площадь электрода, число электронов $z=2$, $F = 96485$ Кл/моль.

Из (1) следует, что определение толщины оксидной пленки, помимо Ψ , требует знания *S*, тем более что после процедуры СР данная характеристика может измениться. С целью *in situ* оценки величины *S* проведены измерения полного импеданса границы электрод/раствор в потенциостатическом режиме до начала и после окончания процесса СР в 0.01 М HCl + 0.09 М KCl. Измерение импеданса осуществлялось при помощи компьютеризированного измерительного комплекса FRA, совмещенного с потенциостатом IPC-Compact. Частота переменного сигнала составляла 333 Гц, амплитуда поддерживалась равной 4 мВ. Для определения основных электронных характеристик оксидов меди, сформированных на анодно модифицированных сплавах, также использован метод импедансометрии. Измерения проведены в потенциодинамическом ($v = 10$ мВ/с) режиме поляризации электрода в 0.1 М КОН в области потенциалов от –0.60 до 0.20 В. Обработка данных проведена на основе последовательно-параллельной схемы замещения. Графический анализ зависимости емкости межфазной границы *C* от *E*, представленный в характеристических координатах Мотта–Шоттки, позволяет установить значения потенциала плоских зон E_{fb} и концентрации носителей заряда N_{cc} в оксидном слое.

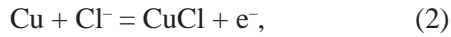
Дополнительный контроль за состоянием поверхности осуществлялся *ex situ* методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Использован микроскоп Solver P47PRO, снабженный кантилевером NSG 20 В. Изображения микрорельефа поверхности электрода после механической полировки, окончания СР и роста оксидной пленки получены в полуконтакт-

ном режиме сканирования. Численная обработка проведена при помощи программы Gwyddion 2.30.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оценка концентрации вакансий в поверхностном слое в ходе СР сплавов. Серия анодных вольтамперограмм, характеризующих электрохимическое поведение меди, цинка и α -латуней в деаэрированном кислом хлоридсодержащем растворе, представлена на рис. 1. Резкое увеличение тока на цинке начинается при $E = -0.70$ В; на меди и медно-цинковых сплавах – при $E > 0.15$ В. С увеличением концентрации цинка в латуни потенциал, после которого становится возможным резкое увеличение тока, едва заметно смещается в отрицательную сторону.

При $E \approx 0.20$ В на меди и сплавах наблюдается четкий максимум, скорее всего обусловленный образованием CuCl по реакции:



равновесный потенциал которой при $c_{\text{Cl}^-} = 0.1$ М составляет 0.196 В. С ростом концентрации цинка ток в пике растет, что может быть связано как с увеличением истинной поверхности электрода, так и с ростом термодинамической активности меди, оставшейся на поверхности Cu,Zn-сплавов после СР цинка. Отметим, что в кинетике анодного образования хлорида меди определяющая роль принадлежит твердофазным ограничениям по фазе растущего осадка [20, 21].

Для соблюдения условий термодинамической устойчивости меди потенциостатическое СР

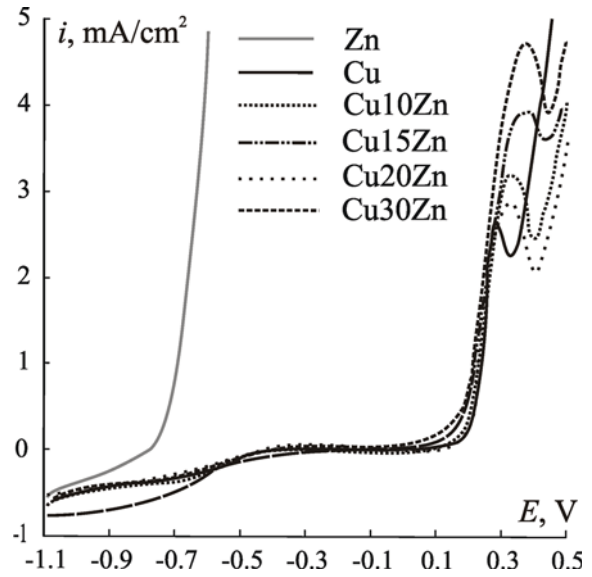


Рис. 1. Вольтамперограммы меди, цинка и медно-цинковых сплавов в деаэрированном 0.01 М HCl + 0.09 М KCl; $dE/dt = 1$ мВ/с

[Fig. 1. Voltammograms of copper, zinc and copper-zinc alloys in deaerated 0.01 M HCl + 0.09 M KCl; $dE/dt = 1$ mV/s]

цинка проводили при $E = -0.10; 0.00$ и 0.10 В. Полученные хроноамперограммы характеризуются резким спадом тока до фоновых значений, что отражает практически полное обеднение поверхностной зоны сплава по цинку. Пропущенный заряд $q_{\text{СР}}$ увеличивается с ростом потенциала и концентрации цинка (табл. 2), но лишь пока $N_{\text{Zn}} \leq 20$ ат.%.

Таблица 2. Плотность заряда $q_{\text{СР}}$ накопленного в ходе растворения Cu,Zn-сплавов при различных потенциалах $E_{\text{СР}}$; коэффициент взаимодиффузии компонентов \tilde{D} ; мольная доля сверхравновесных вакансий N_{\square} и протяженность диффузионной зоны δ к моменту окончания СР

[Table 2. Charge density q_{SD} during the selective dissolution of Cu-Zn alloys at different potentials E_{SD} ; interdiffusion coefficient \tilde{D} ; atomic share of superequilibrium vacancies N_{\square} and the length of diffusion zone δ after selective dissolution]

Alloy	E_{SD}, V	$q_{\text{SD}}, \text{mC cm}^{-2}$	$\tilde{D} \cdot 10^{14}, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$N_{\square} \cdot 10^3$	δ, nm
Cu10Zn	-0.1	2.53	0.08	0.33	1.20
	0.0	2.85	0.14	0.54	2.61
	0.1	3.30	0.21	0.81	4.79
Cu15Zn	-0.1	3.10	0.72	1.89	13.80
	0.0	5.60	1.63	4.26	46.81
	0.1	7.30	3.14	8.23	125.52
Cu20Zn	-0.1	7.90	1.41	2.79	19.74
	0.0	10.30	3.46	6.80	75.37
	0.1	17.70	6.71	13.20	203.74
Cu30Zn	-0.1	3.90	0.14	0.19	0.14
	0.0	5.90	0.79	1.04	1.79
	0.1	4.00	1.53	2.01	4.81

Спрямление хроноамперограмм в координатах, характерных для процессов, лимитируемых твердофазной диффузией компонентов сплава в поверхностном слое [7–10], наблюдается уже при $t \geq 6$ с (рис. 2). Применительно к рассматриваемой системе учет смещения границы сплав/раствор в условиях объемной взаимодиффузии компонентов α -латуни по вакансионному механизму приводит к следующему соотношению [22]:

$$I(t) = \frac{zF\gamma \tilde{D}^{1/2} S}{V_m t^{1/2}}, \quad (3)$$

где I – ток, t – время, $z = 2$, V_m – молярный объем сплава, $\tilde{D} = D_{\square} / N_{\square}$ – коэффициент взаимодиффузии атомов меди и цинка, D_{\square} – коэффициент диффузии вакансий, N_{\square} – концентрация вакансий, γ – параметр, учитывающий смещение межфазной границы:

$$\gamma \pi^{1/2} \operatorname{erfc}(\gamma) \exp(\gamma^2) \approx N_{Zn}. \quad (4)$$

Здесь N_{Zn} – объемная концентрация цинка; значения параметра γ приведены в таблице 3.

Коэффициент диффузии D_{\square} и концентрация вакансий N_{\square}^{eq} в Cu,Zn-сплавах при равновесных условиях (табл. 3) рассчитаны в рамках линейного приближения [7] с использованием коэффициентов диффузии атомов меди и цинка в собственной фазе $D_{Cu}(Cu) = 2.59 \cdot 10^{-36}$ см²/с, $D_{Zn}(Zn) = 1.15 \cdot 10^{-18}$ см²/с [23], а также стандартной энергии Гиббса образования вакансий в этих металлах $\Delta_f G_{\square}(Cu) = 122.4$ кДж/моль и $\Delta_f G_{\square}(Zn) = 41.9$ кДж/моль [24]:

$$N_{\square}(Cu-Zn) = \tilde{D} / D_{\square}(Cu-Zn), \quad (5)$$

$$\tilde{D}(Cu-Zn) = N_{Cu} D_{\square}(Zn) + N_{Zn} D_{\square}(Cu), \quad (6)$$

$$D_{\square}(Cu-Zn) = N_{Cu} D_{Cu}(Cu) \exp\left(-\frac{\Delta_f G(Cu)}{RT}\right) + N_{Zn} D_{Zn}(Zn) \exp\left(-\frac{\Delta_f G(Zn)}{RT}\right). \quad (7)$$

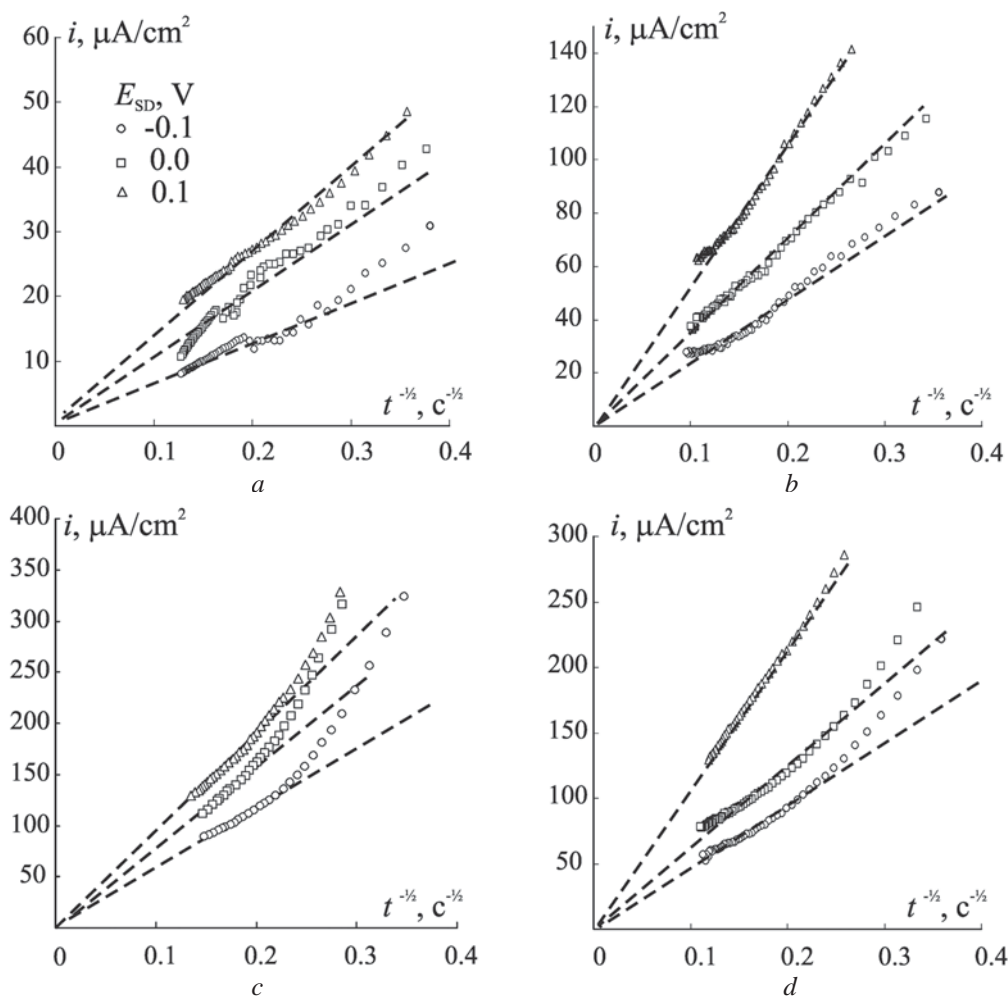


Рис. 2. Анодные хроноамперограммы Cu10Zn (a), Cu15Zn (b), Cu20Zn (c) и Cu30Zn (d) в деаэрированном 0.01 М HCl + 0.09 М KCl в коттрелевских координатах

[Fig. 2. Anodic chronoamperograms of Cu10Zn (a), Cu15Zn (b), Cu20Zn (c) and Cu30Zn (d) in deaerated 0.01 M HCl + 0.09 M KCl in Cottrel coordinates]

Таблица 3. Параметр γ , учитывающий смещение межфазной границы, коэффициент диффузии D_{\square} и мольная доля равновесных вакансий N_{\square}^{eq} в сплавах системы Cu–Zn

[Table 3. Parameter γ taking into account a shift of interface; vacancy diffusion coefficient D_{\square} and atomic share of equilibrium vacancies N_{\square}^{eq} in Cu-Zn alloys]

Alloy	γ	$D_{\square} \cdot 10^{12}, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$N_{\square}^{eq} \cdot 10^7$
Cu10Zn	0.06	2.55	4.06
Cu15Zn	0.09	3.82	2.56
Cu20Zn	0.13	5.09	1.81
Cu30Zn	0.40	7.63	1.05

В рамках данной модели возможна и оценка толщины твердофазной диффузионной зоны δ :

$$\delta(t) = N_{\square} \tilde{D}^{1/2} t^{1/2} / \gamma. \quad (8)$$

Расчеты по (3)–(8) показывают, что с ростом потенциала СР сплава коэффициент взаимодиффузии, концентрация сверхравновесных вакансий и толщина диффузионной зоны увеличиваются (табл. 2). Тот же эффект оказывает и повышение N_{Zn} ; исключение составляет лишь сплав Cu30Zn, где все параметры снижаются почти до значений, характерных для Cu10Zn (табл. 2).

Возможных причин подобного поведения может быть несколько. Известно, в частности [25, 26], что массоперенос цинка при СР α -латуни помимо объемной, через тело кристаллитов, включает и зернограничную компоненту, причем последняя преобладает. Соотношение между объемным и зернограничным потоками сложным образом связано с составом сплава. Не исключено, что в сплаве с $N_{\text{Zn}} = 30$ ат.% вклад массопотока цинка по границам кристаллитов минимален. Показательно, что именно сплав Cu30Zn(α) характеризуется наиболее упорядоченной кристаллической структурой [27, 28].

В [29] отмечено практически линейное увеличение межатомного расстояния в решетке Cu-Zn с ростом концентрации цинка, однако на скорость СР, а соответственно, и на параметры диффузионной зоны этот фактор едва ли способен оказать сколь-либо заметное воздействие. Более детально все эти вопросы в нашей работе не были изучены, как выходящие за рамки поставленных задач.

Образование оксидов меди на альфа-латунях со структурно-разупорядоченным поверхностным

слоем. Обратимся вначале к вольтамперограммам сплавов, полученным в щелочном растворе без предварительного СР (рис. 3). На анодной части вольтамперограмм всех сплавов при потенциалах -0.17 и 0.20 В можно выделить два основных пика – А1 и А2, отвечающих образованию оксидов Cu(I) и Cu(II). Показательно, что потенциалы образования этих оксидов практически не зависят от состава сплавов и совпадают с аналогичными значениями на меди [4–6]. Амплитуда пика А2 заметно выше, чем А1, что косвенно свидетельствует о формировании более толстого слоя CuO, чем Cu₂O. В целом, с ростом концентрации цинка высота пика А1 слегка увеличивается, а пика А2 уменьшается, что согласуется с результатами [12]. Кроме того, появляется небольшой дополнительный пик, расположенный между основными А1 и А2; детальнейших исследований его природы не проводили.

При переходе к анодно модифицированным сплавам форма вольтамперограмм в щелочной среде в целом не меняется (рис. 3). Потенциалы формирования оксидов на всех сплавах практически не зависят от потенциала предварительного СР, а значит, и степени структурно-вакансионной разупорядоченности поверхности меди. Увеличение амплитуды тока с ростом потенциала СР сплава прослеживается лишь для пика А1 на Cu10Zn (рис. 3a), а также пика А2 на Cu20Zn (рис. 3c). На сплаве Cu15Zn систематичное влияние предварительной обработки на токи в пиках уже отсутствует (рис. 3b), а на сплаве Cu30Zn наблюдается снижение высоты обоих анодных пиков с ростом потенциала СР (рис. 3d).

Различия в величине токов могут быть обусловлены несколькими факторами, а именно:

- изменением шероховатости поверхности электрода в ходе предварительного селективного растворения цинка из латуни;
- возможными изменениями в токовой эффективности процесса оксидообразования;
- ростом концентрации сверхравновесных дефектов.

Рассмотрим роль каждого из этих факторов поочередно.

Шероховатость поверхности сплава. Один из *in situ* методов оценки шероховатости – измерение емкости C на границе сплав/раствор. Соответствующие импедансометрические измерения проведены на Cu,Zn-сплавах после катодной подготовки образцов (C_0), а также после СР в течение 60 секунд (C_{60}). Оказалось, что сразу после селективного растворения сплавов емкость, а значит, истинная

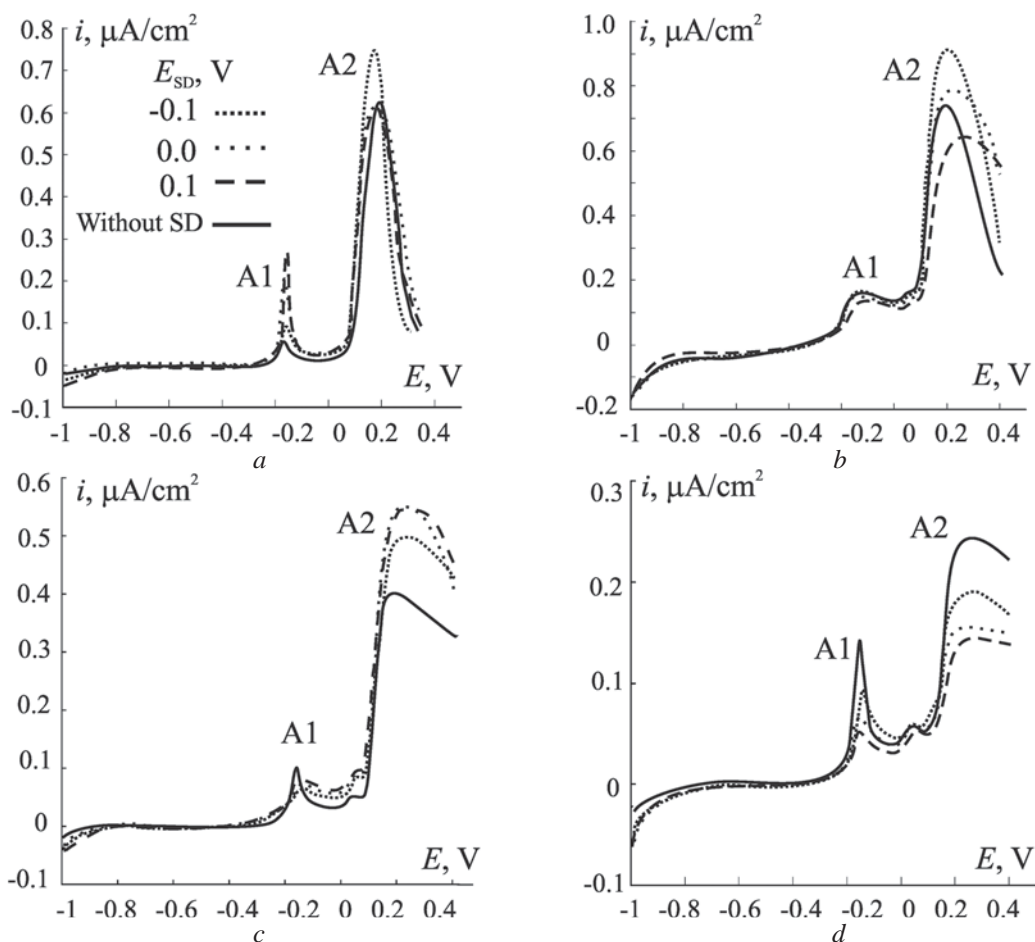


Рис. 3. Анодные вольтамперограммы Cu10Zn (a), Cu15Zn (b), Cu20Zn (c) и Cu30Zn (d) в деаэрированном 0.1 М КОН без предварительного СР и после анодной модификации при различных E_{CP} ; $dE/dt = 10$ мВ/с

[Fig. 3. Anodic voltammograms of Cu10Zn (a), Cu15Zn (b), Cu20Zn (c) and Cu30Zn (d) in deaerated 0.1 M KOH without and after SD at different E_{SD} ; $dE/dt = 10$ mV/s]

площадь поверхности возрастают (табл. 4). Повышение потенциала СР, как правило, приводит к некоторому снижению отношения C_{60}/C_0 . Тем не менее, следует отметить, что все обнаруженные изменения лишь незначительно превышают предел погрешности измерений, а это означает – изменение шероховатости поверхности сплавов едва ли служит основной причиной изменения пиковых токов на вольтамперограммах.

Еще один, но уже *ex situ* метод наблюдения за шероховатостью поверхности электрода – атомно-силовая сканирующая микроскопия. Фотографии, полученные сканированием участков поверхности сплавов Cu15Zn и Cu30Zn до СР, а также после проведения 60-секундного СР при $E = 0.0$ В, представлены в виде 3D-изображений на рис. 4а–д. На исходной поверхности образцов присутствуют различные микронеровности, вызванные механической полировкой. В целом разброс по высоте релье-

фа невелик (рис. 4а, б), за исключением некоторых случайных участков. На сплавах, подвергнутых СР, уже можно отметить наличие углубляющихся каналов и отдельных выемок (рис. 4с, д). Математическая обработка АСМ-изображений позволила определить, что истинная площадь поверхности сплавов Cu15Zn и Cu30Zn возрастает после СР, но не более чем в 1.1 раза, что качественно вполне согласуется с данными импедансометрии.

Выход по току процессов оксидообразования. Причиной несистематичного изменения токов в максимумах в зависимости от величины E_{CP} , вообще говоря, может быть и разница в токовой эффективности процесса оксидообразования на разных сплавах. В специальной серии кулонометрических измерений обнаружено, что рост оксида Cu(I) на сплавах с $N_{\text{Zn}} \leq 20$ ат.% характеризуется практически 100 %-ным выходом по току, причем независимо от потенциала предварительного СР и концен-

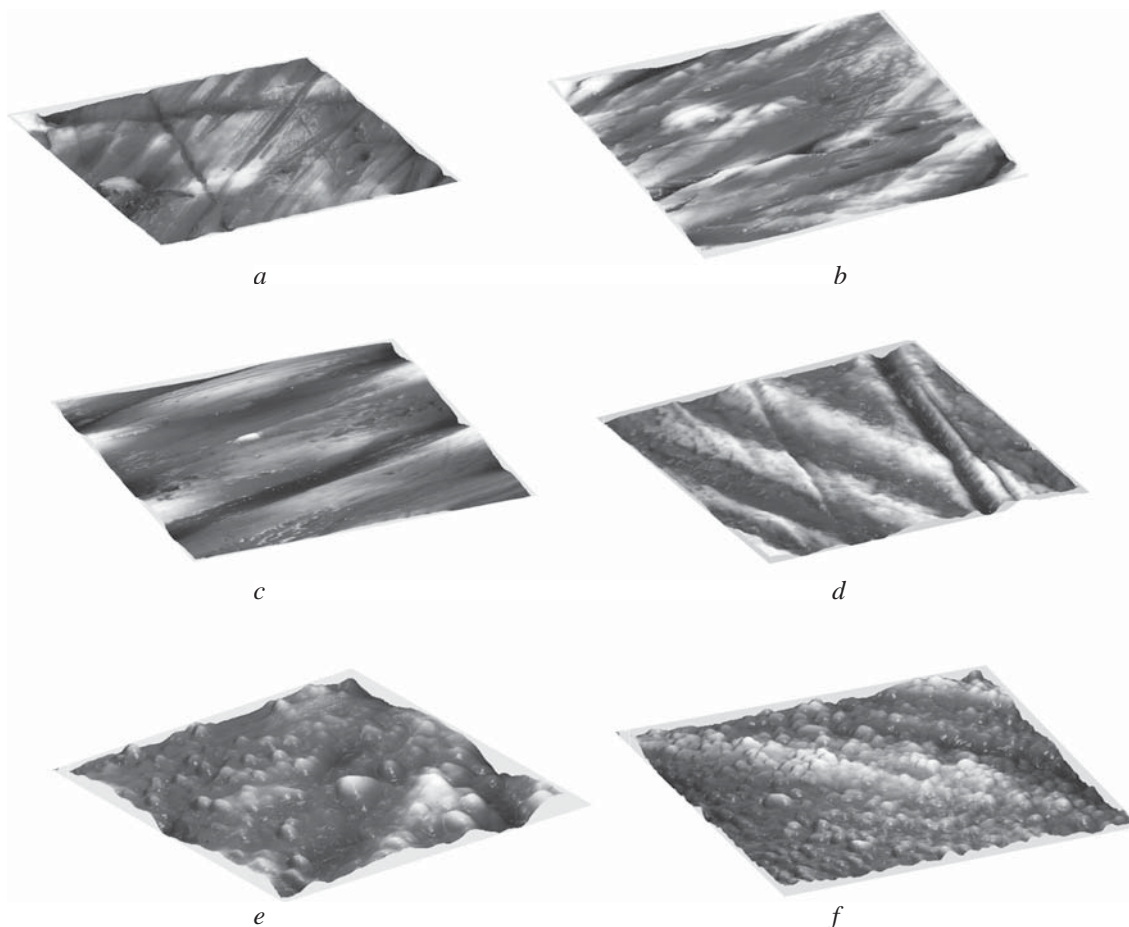


Рис. 4. АСМ-фотографии поверхности сплавов Cu15Zn (*a, c, e*) и Cu30Zn (*b, d, f*) после механической полировки (*a, b*), 60-секундного СР (*c, d*) при $E = 0.0$ В в 0.01 М НСl + 0.09 М КСl и последующего 30-минутного роста Cu_2O при $E = -0.17$ В в 0.1 М КОН (*e, f*)

[**Fig. 4.** AFM-images of alloys surface Cu15Zn (*a, c, e*) and Cu30Zn (*b, d, f*) after mechanical polishing (*a, b*), 60-second SD (*c, d*) at $E = 0.0$ V in 0.01 M HCl + 0.09 M KCl and following 30-minute growth of Cu_2O at $E = -0.17$ V in 0.1 M KOH (*e, f*)]

трации цинка (табл. 4). Такая же токовая эффективность характерна и для роста оксида Cu(I) на чистой меди [30]. Тем не менее, следует отметить значительное, до 60–70 %, снижение выхода по току на сплаве Cu30Zn. По-видимому, здесь значительная доля регистрируемого тока расходуется на образование растворимых продуктов окисления.

АСМ-фотографии оксида Cu(I), сформированного в 0.1 М КОН при $E = -0.17$ В на сплавах Cu15Zn и Cu30Zn после их анодной модификации в кислом хлоридсодержащем растворе при $E_{\text{CP}} = 0.0$ В, весьма схожи (рис. 4 *e, f*). На 3D-изображениях отчетливо проявляются отдельные зерна, средний диаметр которых составляет ~11 нм для обоих сплавов. Следует отметить, что усредненная по поверхности образца толщина оксидной пленки, определенная кулонометрически по (1), составляет 5.2 и 6.0 нм на Cu15Zn и Cu30Zn соответственно. Таким образом, размер зерен не превышает

толщину пленки, что косвенно указывает на ее островковый характер.

Известно [30], что при переходе к потенциалам формирования более толстого, но, по-видимому, достаточно пористого и дефектного оксида Cu(II), токовая эффективность оксидообразования на компактной меди снижается до 63 %. То же, как установлено в работе, характерно и для латуней: выход по току CuO варьируется от 50% – для Cu15Zn до 80% – для Cu20Zn и Cu30Zn (табл. 4).

Токовая эффективность образования оксида Cu(II) в целом незначительно уменьшается при увеличении потенциала предварительного СР (табл. 4). Возможно следующее объяснение такой ситуации: повышение структурно-вакансионной разупорядоченности подложки с ростом E_{CP} , которое проявляется и в росте дефектности подслоя Cu_2O , создает более благоприятные условия для растворения меди сквозь поры пленки.

Таблица 4. Изменение емкости границы раздела электрод/раствор C_{60}/C_0 в ходе 60-секундного СР при различных потенциалах E_{CP} ; токовая эффективность оксидообразования ψ и толщина L оксидных пленок Cu(I) и Cu(II), сформированных на Cu,Zn-сплавах после предварительной анодной модификации их поверхности

[Table 4. Change of capacity at the electrode/solution interface C_{60}/C_0 during 60-seconds SD at different potentials E_{SD} ; current efficiency of oxide formation ψ and thickness L of Cu(I) and Cu(II) oxide formed on Cu-Zn alloys after SD]

Alloy	E_{SD}, V	C_{60}/C_0	$Cu_2O (E_{A1} = -0.17 V)$		$CuO (E_{A2} = 0.20 V)$	
			$\psi, \%$	L, nm	$\psi, \%$	L, nm
Cu10Zn	Without SD	–	99	4.7	71	18.1
	–0.1	1.8	100	3.0	68	11.4
	0.0	1.3	100	4.4	65	13.1
	0.1	1	100	3.3	62	26.8
Cu15Zn	Without SD	–	100	17.4	67	27.2
	–0.1	1.1	100	11.9	50	17.7
	0.0	1.3	99	9.4	54	18.8
	0.1	1.1	100	11.7	49	16.6
Cu20Zn	Without SD	–	99	7.6	64	20.1
	–0.1	–	100	9.6	87	26.2
	0.0	–	100	7.3	78	29.7
	0.1	–	100	7.9	68	22.8
Cu30Zn	Without SD	–	69	6.9	83	11.1
	–0.1	1.6	71	2.1	87	6.6
	0.0	1.3	58	2.1	85	7.8
	0.1	0.9	69	3.3	80	9.9

Толщина L слоя оксидов Cu(I) и Cu(II), сформированных к моменту достижения E_{A1} и E_{A2} на вольтамперограмме, рассчитана по (1) с учетом токовой эффективности каждого из процессов оксидообразования (табл. 4). Если систематическая зависимость толщины оксидной пленки от потенциала предварительного СР практически отсутствует, то влияние состава сплава на параметр L весьма характерно. Пока $N_{Zn} \leq 15-20$ ат.%, можно отметить некоторый рост толщины слоя Cu_2O и, в меньшей степени, CuO . Однако для латуни с $N_{Zn} = 30$ ат.% наблюдается снижение толщины слоя обоих оксидов, то есть, форма зависимостей $L(Cu_2O)$, $L(CuO)$, \bar{D} , N_{\square} и δ от концентрации цинка в сплаве схожа. Не исключено, что таким образом эффект структурно-вакансионной разупорядоченности подложки проявляется уже в размерных характеристиках анодно растущей оксидной фазы.

Потенциал плоских зон и концентрация носителей заряда в оксидах меди. Зависимости емкости от потенциала, полученные для всех сплавов после предварительного СР, представлены на рис. 5 в координатах Мотта–Шоттки. Достаточно надежно выявляются два максимума и два линейных участка, отвечающие росту оксидов Cu_2O и CuO . Экстраполяция линейных участков $C^{-2}-E$ на значе-

ние емкости $C = 0$ позволяет оценить потенциал плоских зон E_{fb} , а наклон – концентрацию носителей заряда N_{cc} [31]:

$$\frac{1}{C^2} = -\frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_{cc}} \left(E - E_{fb} + \frac{kT}{e} \right). \quad (9)$$

Здесь ϵ – диэлектрическая проницаемость, равная 6.3 и 10.3 для Cu_2O и CuO соответственно [32].

Значения E_{fb} оксидов Cu(I) и Cu(II), сформированных на сплавах (табл. 5), в целом согласуются с результатами, полученными на меди в [3, 5, 16]. Сколь-либо систематического влияния состава Cu,Zn-сплава и потенциала предварительного СР, то есть концентрации вакансий, на величину E_{fb} не обнаружено.

Положительный наклон линейных участков $C^{-2}-E$ зависимостей свидетельствует о р-типе проводимости в оксидах Cu_2O и CuO [33], обусловленном преобладанием акцепторных дефектов в качестве носителей заряда. В роли акцепторов могут выступать как сверхстехиометрические атомы кислорода, так и вакансии в подрешетке металла. Последнее более вероятно не только по стericким соображениям, но и по механизму роста оксидной пленки.

Концентрация акцепторных дефектов N_{cc} , рассчитанная по (9), достигает значений порядка 10^{20} .

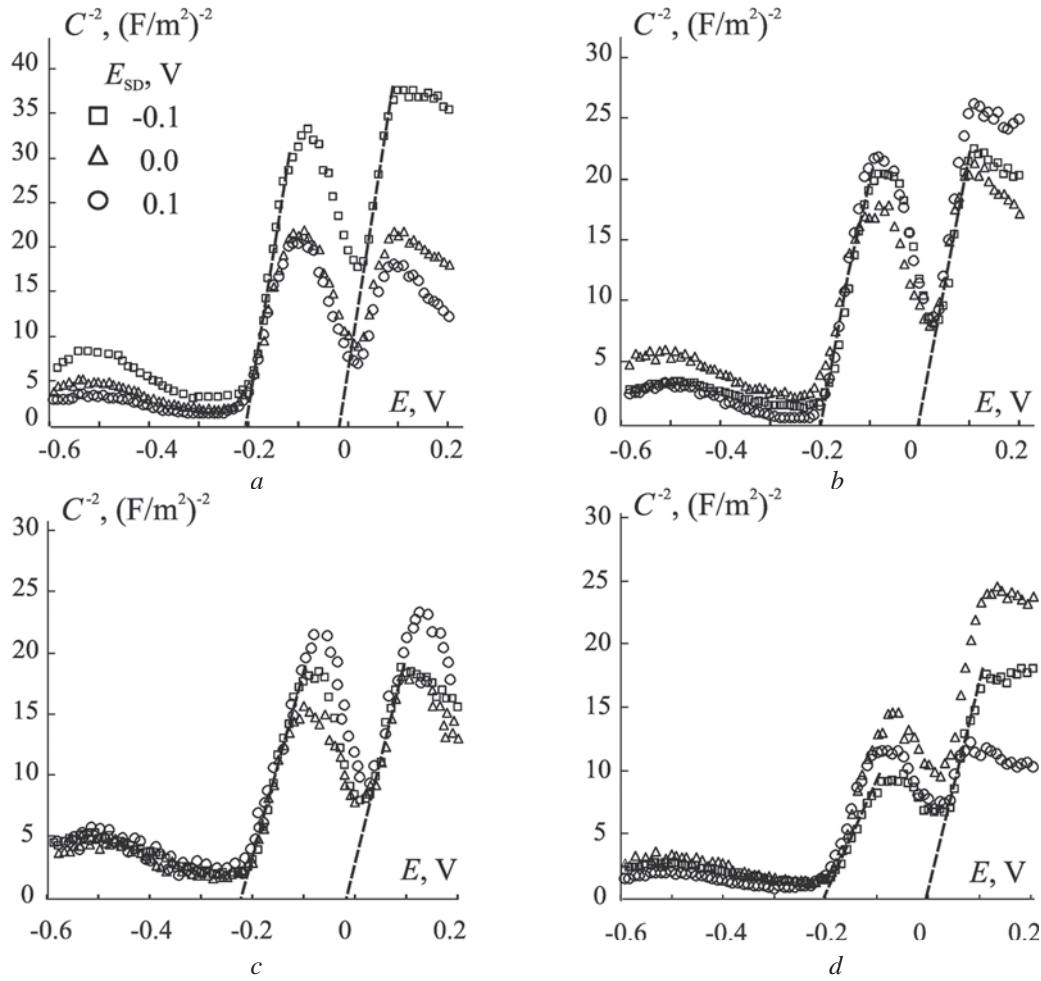


Рис. 5. Зависимость емкости межфазной границы сплав/0.1 М КОН от потенциала для Cu10Zn (a), Cu15Zn (b), Cu20Zn (c) и Cu30Zn (d) в координатах Мотта–Шоттки
[Fig. 5. Dependence of capacity of alloy/0.1 M KOH interface on the potential of Cu10Zn (a), Cu15Zn (b), Cu20Zn (c) and Cu30Zn (d) in Mott–Schottky coordinates]

Таблица 5. Потенциал плоских зон E_{fb} и концентрация носителей заряда N_{cc} для оксидов Cu_2O и CuO , сформированных на меди и Cu,Zn-сплавах, подвергнутых предварительному СР при различных потенциалах E_{CP}
[Table 5. Flat band potential E_{fb} and concentration of charge carriers N_{cc} in Cu_2O and CuO formed on copper and Cu-Zn alloys after selective dissolution at different E_{SD}]

Electrode	E_{SD} , V	Cu_2O		CuO	
		E_{fb} , V	$N_{cc} \cdot 10^{-20}$, cm^{-3}	E_{fb} , V	$N_{cc} \cdot 10^{-20}$, cm^{-3}
Cu	–	-0.27 ± 0.02	2.5 ± 0.5	-0.09 ± 0.02	2.1 ± 0.4
Cu10Zn	-0.1	-0.23 ± 0.01	5.7 ± 0.4	-0.05 ± 0.01	5.9 ± 1.1
	0.0	-0.24 ± 0.01	7.5 ± 0.8	-0.04 ± 0.01	6.4 ± 0.7
	0.1	-0.21 ± 0.02	6.4 ± 0.8	-0.02 ± 0.02	6.4 ± 0.2
Cu15Zn	-0.1	-0.24 ± 0.01	7.7 ± 1.2	-0.03 ± 0.01	7.8 ± 0.7
	0.0	-0.24 ± 0.01	5.4 ± 0.9	-0.04 ± 0.01	4.7 ± 1.3
	0.1	-0.23 ± 0.01	6.6 ± 0.8	-0.04 ± 0.01	6.8 ± 0.9
Cu20Zn	-0.1	-0.24 ± 0.01	8.9 ± 0.4	-0.04 ± 0.01	7.5 ± 1.0
	0.0	-0.24 ± 0.01	9.2 ± 0.1	-0.03 ± 0.01	7.1 ± 0.1
	0.1	-0.24 ± 0.02	8.1 ± 0.1	-0.04 ± 0.02	5.7 ± 0.1
Cu30Zn	-0.1	-0.23 ± 0.02	8.3 ± 0.8	-0.04 ± 0.02	8.1 ± 0.4
	0.0	-0.24 ± 0.02	7.5 ± 0.6	-0.05 ± 0.02	7.6 ± 0.8
	0.1	-0.25 ± 0.01	7.8 ± 0.5	-0.08 ± 0.02	6.9 ± 0.9

10^{21} см^{-3} (табл. 5), что свидетельствует о высокой степени отклонения от стехиометрии и заметной структурной разупорядоченности оксидной пленки [34]. Близкие значения концентрации вакансий по атомам меди ($\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$) для Cu_2O , получены в [35] методом термодинамического моделирования.

Согласно [36, 37], анодно формируемая оксидная пленка может наследовать структуру подложки. Действительно, из сопоставления данных табл. 2 и 5 можно выявить схожий характер зависимостей концентрации точечных дефектов решетки структурно-разупорядоченной меди и акцепторных дефектов в оксидах Cu(I) и Cu(II) от потенциала СР и исходной концентрации цинка в сплаве. Так, увеличение $E_{\text{СР}}$, вызывающее повышение концентрации сверхравновесных вакансий в поверхностном слое сплава (табл. 2), как правило, приводит к росту концентрации акцепторных дефектов в структуре оксида Cu(I) (табл. 5). Для оксида Cu(II) общие тенденции изменения $N_{\text{св}}$ сохраняются, но влияние $E_{\text{СР}}$ не столь ярко выражено. При переходе от меди к Cu,Zn-сплавам и по мере увеличения N_{Zn} концентрация акцепторных дефектов в анодно формируемых оксидах меди также возрастает. Лишь на сплаве Cu30Zn наблюдается уменьшение $N_{\text{св}}$, коррелирующее с пониженной, в сравнении с остальными сплавами, концентрацией сверхравновесных вакансий, возникающих в ходе предварительной анодной модификации поверхности α -латуни.

ВЫВОДЫ

1. В кислых хлоридсодержащих растворах реализуется твердофазно-диффузионный механизм селективного растворения медно-цинковых сплавов, содержащих до 30 ат.% цинка. Коэффициент взаимодиффузии, концентрация сверхравновесных вакансий в поверхностном слое сплавов, а также протяженность диффузионной зоны увеличиваются с ростом потенциала селективного растворения.

Селективное растворение сплавов не приводит к значительному росту шероховатости электродной поверхности.

2. Потенциалы анодного формирования оксидов Cu(I) и Cu(II) в щелочном растворе практически не меняются при переходе от меди к медно-цинковым сплавам и не зависят от уровня структурно-вакансионной дефектности их поверхностного слоя.

3. Выход по току процесса анодного образования оксида Cu(I) снижается от 100 до 70% при

переходе от сплавов с $N_{\text{Zn}} \leq 20$ ат.% к сплаву Cu30Zn. Образование оксида Cu(II) характеризуется в целом более низкими, в сравнении с оксидом Cu(I), значениями выхода по току, причем как на чистой меди, так и на всех изученных сплавах. Рост потенциала предварительной анодной модификации латуни, а значит, и увеличения концентрации точечных дефектов кристаллической структуры (вакансий) приводит, как правило, к некоторому снижению токовой эффективности процессов оксидообразования.

4. Толщина пленки оксидов Cu(I) и Cu(II), найденная кулонометрически с учетом величины истинной поверхности металлической фазы и выхода по току, почти не зависит от потенциала СР, но заметно меняется с концентрацией цинка в α -латуни, проходя через максимум при $N_{\text{Zn}} = 15\text{--}20$ ат.%.

5. Потенциал плоских зон оксидов Cu(I) и Cu(II), анодно сформированных на латунях и характеризующихся р-типом проводимости, не зависит от концентрации цинка в сплаве и потенциала его предварительного селективного растворения. Однако концентрация акцепторных дефектов в оксидах Cu(I) и Cu(II) в целом несколько увеличивается с ростом структурно-вакансионной разупорядоченности поверхностной зоны медно-цинковых сплавов, подвергнутых предварительной анодной модификации поверхности в области потенциалов термодинамической стабильности меди.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Госзадания вузам на 2014-2016 гг., проект 675.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vvedenskii A. V., Grushevskaya S. N., Ganzha S. V., Eliseev D. S. // *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18, № 10, p. 2755–2770.
2. Грушевская С. Н., Елисеев Д. С., Ганжа С. В., Введенский А. В., Чернышев В. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 2, с. 106–115.
3. Грушевская С. Н., Елисеев Д. С., Ганжа С. В., Введенский А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 3, с. 253–265.
4. Vvedenskii A. V., Grushevskaya S. N., Ganzha S. V., Eliseev D. S., Abakumova L. I. // *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18, № 12, p. 3437–3451.
5. Введенский А. В., Грушевская С. Н., Ганжа С. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 2, с. 185–197.
6. Введенский А. В., Грушевская С. Н., Ганжа С. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 3, с. 312–325.

7. Козадеров О. А., Введенский А. В. *Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов*. Воронеж, Научная книга, 2014, 287 с.
8. Маршаков И. К., Введенский А. В., Кондрашин В. Ю., Боков Г. А. *Анодное растворение и селективная коррозия сплавов*. Воронеж, Изд-о ВГУ, 1988, 208 с.
9. Pickering H. W., Wagner C. // *J. Electrochem. Soc.*, 1967, vol. 114, № 7, p. 698–706.
10. Pickering H. W., Byrne P. J. // *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118, № 2, p. 209–215.
11. Milosev I., Strehblow H.-H. // *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, № 11, p. B517–B524.
12. Рылкина М. В., Кузнецов Ю. И., Калашникова М. В., Еремина М. А. // *Защита металлов*, 2002, т. 38, № 4, с. 387–393.
13. Morales J., Fernandez G. T., Esparza P., Gonzalez S., Salvarezza R. C., Arvia A. J. // *Corr. Sci.*, 1995, vol. 37, № 2, p. 211–225.
14. Morales J., Esparza P., Fernandez G. T., Gonzalez S., Garcia J. E., Saceres J., Salvarezza R. C., Arvia A. J. // *Corr. Sci.*, 1995, vol. 37, № 2, p. 231–239.
15. Bard A.J., Stratmann M., Licht S. *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 6: *Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*. Wiley-VCH, 2002, 608 p.
16. Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P. // *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, № 24, p. 3755–3766.
17. Grden M. // *J. Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 713, p. 47–57.
18. Zhang X. G. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York, Springer, 1996, 474 p.
19. Протасова И. В., Недобежкина Л. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2016, т. 18, № 1, с. 91–101.
20. Маршаков И. К., Лесных Н. Н., Тутукина Н. М., Волкова Л. Е. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2007, т. 9, № 2, с. 138–141.
21. Sugawara H., Schimodaira S. // *J. Jap. Inst. of Met.*, 1966, vol. 30, № 7, p. 631–635.
22. Козадеров О. А., Введенский А. В. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2014, т. 16, № 1, с. 32–41.
23. Ларииков Л. Н., Исайчев В. И. *Диффузия в металлах и сплавах*. Киев, Наукова думка, 1987, 510 с.
24. Орлов А. Н., Трушин Ю. В. *Энергии точечных дефектов в кристаллах*. М.: Энергоиздат, 1983, 80 с.
25. Введенский А. В., Маршаков И. К. // *Физико-химическая механика материалов* 1990, № 4, с. 44–47.
26. Введенский А. В., Маршаков И. К., Стольников О. Ф., Бобринская Е. В. // *Защита металлов*, 1991, т. 27, № 3, с. 388–394.
27. Komura S., Furakawa H. *Dynamics of Ordering Process in Condensed Matter*. New-York, Springer, 1988, 574 p.
28. Clarebrough L. M., Loretto M. H. // *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1960, vol. 257, p. 326–327.
29. Pearson W. B. *Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys*. London, Pergamon Press, 1958, 1044 p.
30. Ганжа С. В., Максимова С. Н., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // *Физикохимия поверхности и защита материалов*, 2011, т. 47, № 2, с. 164–175.
31. HeeJin J., HyukSang K. // *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, № 12, p. 3427–3438.
32. Nakaoka K., Ueyama J., Ogura K.J. // *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, № 10, p. C661–C665.
33. Bockris J. O. M., Khan S. U. M. *Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach*. New-York, 1993, 1014 p.
34. Dean M. H., Stimming U. // *Corr. Sci.*, 1989, vol. 29, № 2–3, p. 199–211.
35. Raebinger H., Zunger A. // *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 76, № 4, p. 045209.
36. Dignam M. J. // *Can. J. Chem.*, 1978, vol. 56, № 5, p. 595–605.
37. Dignam M. J., Kalia R. K. // *Surf. Sci.*, 1980, vol. 100, № 1, p. 154–177.

ANODIC FORMATION AND PROPERTIES OF COPPER OXIDES ON Cu,Zn(α)-ALLOYS WITH STRUCTURE-DISORDERED SURFACE LAYER

© 2017 M. M. Murtazin, D. S. Eliseev, T. M. Kitaeva, S.N. Grushevskaya, A. V. Vvedenskii

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

Received 24.01.2017

Abstract. The paper is aimed to reveal an influence of vacancy defectiveness of the alloys surface layer on anodic oxide formation and electronic properties of oxide nanofilms. The monitored vacancy defectiveness of surface layer in Cu-Zn alloys (up to 30 at.% of Zn) was generated in the course of potentiostatic selective dissolution (SD) in aqua deaerated solution 0.01 M HCl + 0.09 M KCl. It was revealed that the SD is limited by interdiffusion of alloy's components in the surface layer. The

diffusion coefficient and vacancy concentration (or vacancy defectiveness) in the surface layer noticeably increase with the potential of SD. Atomic force microscopy and impedance measurements prove a slight increase of capacity and roughness at the alloy/solution boundary after the selective dissolution. The anodic oxide formation on the alloys with a certain vacancy defectiveness was examined by linear voltamperometry and chronoamperometry in aqua deaerated solution 0.1 M KOH. The potentials of formation of Cu(I) and Cu(II) oxides do not depend on the vacancy concentration in the alloy's surface layer. Coulometric measurements show a slight decrease of current efficiency of oxide formation with the vacancy concentration. The electronic properties of copper oxides on these alloys were determined by Mott-Schottky method. It was shown that the flat band potentials of Cu(I) and Cu(II) oxides do not change at transition from copper to alloys with different concentration of zinc and superequilibrium vacancies. The concentration of acceptor defects in Cu(I) and Cu(II) oxides significantly increases with the vacancy defectiveness in the surface layer of Cu-Zn alloys.

Keywords: copper-zinc alloys, selective dissolution, surface layer, vacancy defectiveness, anodic oxide formation.

ACKNOWLEDGEMENTS

The work was supported by the Ministry of Education of the Russian Federation in the framework of Goszadaniya universities in 2014–2016 gg., 675 project.

REFERENCES

- Vvedenskii A. V., Grushevskaya S. N., Ganzha S. V., Eliseev D. S. *J. Solid State Electrochemistry*, 2014, vol. 18, no. 10, p. 2755–2770. DOI: 10.1007/s10008-014-2522-z. Available at: www.link.springer.com.
- Grushevskaya S. N., Eliseev D. S., Ganzha S. V., Vvedenskii A. V., Chernyshev A. V. *Condensed Matter and Interphases*, 2013, vol. 15, no. 2, pp. 106–115. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_2_2013_003.pdf.
- Grushevskaya S. N., Eliseev D. S., Ganzha S. V., Vvedenskii A. V. *Condensed Matter and Interphases*, 2013, vol. 15, no. 3, pp. 253–265. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_3_2013_006.pdf.
- Vvedenskii A. V., Grushevskaya S. N., Ganzha S. V., Eliseev D. S., Abakumova L. I. *J. Solid Electrochem.*, 2014, vol. 18, no. 12, p. 3437–3451. DOI: 10.1007/s10008-014-2569-x. Available at: www.link.springer.com.
- Vvedenskii A. V., Grushevskaya S. N., Ganzha S. V. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18, no. 2, pp. 185–197. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_2_2016_002.pdf.
- Vvedenskii A. V., Grushevskaya S. N., Ganzha S. V. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18, no. 3, pp. 312–325. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_3_2016_002.pdf.
- Kozaderov O. A., Vvedenskii A. V. *Mass Transfer and Phase Formation During Anodic Selective Dissolution of Homogeneous Alloys*. Voronezh, Nauchnaya Kniga Publ., 2014, 287 p. (in Russian)
- Marshakov I. K., Vvedenskii A. V., Kondrashin V. Yu., Bokov G. A. *Anodic Dissolution and Selective Corrosion of Alloys*. Voronezh, Voronezh State University Publ., 1988, 208 p. (in Russian)
- Pickering H. W., Wagner C. J. *J. Electrochem. Soc.*, 1967, vol. 114, no. 7, p. 698–706. DOI: 10.1149/1.2426709. Available at: <http://jes.ecsdl.org>.
- Pickering H. W., Byrne P. J. *J. Electrochem. Soc.*, 1971, vol. 118, no. 2, p. 209–215. DOI: 10.1149/1.2407969. Available at: <http://jes.ecsdl.org>.
- Milosev I., Strehblow H.-H. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, no. 11, p. B517–B524. DOI: 10.1149/1.1615997. Available at: <http://jes.ecsdl.org>.
- Rylkina M. V., Kuznetsov Yu. I., Kalashnikova M. V., Eremina M. A. *Zashchita Metallov*, 2002, vol. 38, no. 4, pp. 387–393.
- Morales J., Fernandez G. T., Esparza P., Gonzalez S., Salvarezza R. C., Arvia A. J. *Corr.Sci.*, 1995, vol. 37, no. 2, p. 211–225. DOI: 10.1016/0010-938X(94)00108-I. Available at: www.sciencedirect.com.
- Morales J., Esparza P., Fernandez G. T., Gonzalez S., Garcia J. E., Caceres J., Salvarezza R. C., Arvia A. J. *Corr. Sci.*, 1995, vol. 37, no. 2, p. 231–239. DOI: 10.1016/0010-938X(94)00109-J. Available at: www.sciencedirect.com.
- Bard A. J., Stratmann M., Licht S. *Encyclopedia of Electrochemistry*, vol. 6: *Semiconductor Electrodes and Photoelectrochemistry*. Wiley-VCH, 2002, 608 p.
- Strehblow H.-H., Maurice V., Marcus P. *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, no. 24, p. 3755–3766. DOI: 10.1016/S0013-4686(01)00657-0. Available at: www.sciencedirect.com.
- Grden M. *J. Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 713, p. 47–57. DOI: 10.1016/j.jelechem.2013.11.025. Available at: www.sciencedirect.com.
- Zhang X. G. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. New York, Springer, 1996, 474 p.
- Protasova I. V., Nedobezhkina L. A. *Condensed Matter and Interphases*, 2016, vol. 18, no. 1, pp. 91–101. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_18_1_2016_010.pdf.
- Marshakov I. K., Lesnykh N. N., Tutukina N. M., Volkova L. E. *Condensed Matter and Interphases*, 2007, vol. 9, no. 2, pp. 138–141. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_09_2_2007_008.pdf.
- Sugawara H., Schimodaira S. *J. Jap. Inst. of Met.*, 1966, vol. 30, no. 7, pp. 631–635.
- Kozaderov O. A., Vvedenskii A. V. *Condensed Matter and Interphases*, 2014, vol. 16, no. 1, pp. 32–41. Available

at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_1_2014_006.pdf.

23. Larikov L.N., Isaychev V.I. *Diffusion in Metals and Alloys*. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1987. 510 p. (in Russian)

24. Orlov A. N., Trushin Yu. V. *Energy of Point Defects in Crystals*. Moscow, Energoizdat Publ., 1983. 80 p.

25. Vvedenskii A. V., Marshakov I. K. *Materials Science*, 1990, no. 4, pp. 44–47.

26. Vvedenskii A.V., Marshakov I.K., Stol'nikov O.F., Bobrinskaya E.V. *Protection of Metals*, 1991, vol. 27, no. 3, pp. 388–394.

27. Komura S., Furakawa H. *Dynamics of Ordering Process in Condensed Matter*. New-York, 1988, 574 p.

28. Clarebrough L. M., Loretto M. H. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 1960, vol. 257, p. 326–327. DOI: 10.1098/rspa.1960.0155 Available at: rspa.royalsocietypublishing.org.

29. Pearson W. B. *Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metals and Alloys*. New-York, 1958, 1054 p.

30. Ganzha S. V., Maksimova S. N., Grushevskaya S. N., Vvedenskii A. V. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2011, vol. 47, no. 2, pp. 191–202. DOI:

10.1134/S2070205111020080. Available at: www.link.springer.com.

31. HeeJin J., HyukSang K. *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, no. 12, p. 3427–3438. DOI: 10.1007/s10008-015-2830-y. Available at: www.link.springer.com.

32. Nakaoka K., Ueyama J., Ogura K. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, vol. 151, no. 10, P. C661–C665. DOI: 10.1149/1.1789155. Available at: <http://jes.ecsdl.org>.

33. Bockris J. O. M., Khan S. U. M. *Surface Electrochemistry. A Molecular Level Approach*. New-York, 1993, 1014 p.

34. Dean M. H., Stimming U. *Corr. Sci.*, 1989, vol. 29, no. 2–3, p. 199–211. DOI: 10.1016/0010-938X(89)90030-9. Available at: www.sciencedirect.com.

35. Raebinger H., Zunger A. *Phys. Rev. B*, 2007, vol. 76, no. 4, p. 045209. DOI: 10.1103/PhysRevB.76.045209 Available at <http://journals.aps.org>.

36. Dignam M. J. *Can. J. Chem.*, 1978, vol. 56, no. 5, p. 595–605. DOI: 10.1139/v78-097. Available at: www.nrcresearchpress.com.

37. Dignam M. J., Kalia R. K. *Surf. Sci.*, 1980, vol. 100, no. 1–2, p. 154–177. DOI: 10.1016/0039-6028(80)90450-1. Available at: www.sciencedirect.com.

Муртазин Максим Мансурович – аспирант, химический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208538, e-mail: murtazin@chem.vsu.ru

Елисеев Дмитрий Сергеевич – аспирант, химический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208538, e-mail: ximik001@yandex.ru

Китаева Татьяна Михайловна – магистрант, химический факультет, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208538, e-mail: tkitaeva93@gmail.com

Грушевская Светлана Николаевна – к. х. н., доцент, доцент кафедры физической химии, Воронежский государственный университет, тел.: +7(473) 2208546, e-mail: sg@chem.vsu.ru

Введенский Александр Викторович – д. х. н., профессор, заведующий кафедрой физической химии, Воронежский государственный университет, тел.: +7 (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru

Murtazin Maxim M. – post-graduate student, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208538, e-mail: murtazin@chem.vsu.ru

Eliseev Dmitrij S. – post-graduate student, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208538, e-mail: ximik001@yandex.ru

Kitaeva Tatyana M. – master`s student, Department of Physical Chemistry, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208538, e-mail: tkitaeva93@gmail.com

Grushevskaya Svetlana N. – Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor of Physical Chemistry Department, Voronezh State University, ph.: +7(473) 2208546, e-mail: sg@chem.vsu.ru

Vvedenskii Alexander V. – Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chief of Physical Chemistry Department, Voronezh State University, ph.: +7 (473) 2208546, e-mail: alvved@chem.vsu.ru