

Научная статья

УДК 541.64+542.952

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-3-158-169>

## Кинетика роста анодных оксидных пленок на силицидах кобальта в растворах серной и фтороводородной кислот

Анатолий Борисович Шеин, Владимир Иванович Кичигин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**Аннотация.** Изучена кинетика роста анодных оксидных слоев на силицидах кобальта  $\text{Co}_2\text{Si}$  и  $\text{CoSi}_2$  в растворе 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , содержащем 0,005 или 0,01 М HF, с использованием хроноамперометрических измерений при различных потенциалах формирования оксида. Показано, что кинетика роста оксида согласуется с моделью сильного поля. Для  $\text{Co}_2\text{Si}$ -электрода в 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 моль/л HF отклики тока на ступенчатые изменения потенциала имеют вид затухающих колебаний. Колебательные процессы объяснены с позиций теории линейных электрических цепей при учете химического взаимодействия оксидной пленки с раствором.

**Ключевые слова:** силицид кобальта; фтороводородная кислота; анодная оксидная пленка; потенциостатический; колебания тока.

**Для цитирования:** Шеин А.Б., Кичигин В.И. Кинетика роста анодных оксидных пленок на силицидах кобальта в растворах серной и фтороводородной кислот // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2022. Т. 12, № 3. С. 158–169. <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-3-158-169>.

Original Article

<http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-3-158-169>

## Growth kinetics of anodic oxide films on cobalt silicides in sulfuric and hydrofluoric acids solutions

Anatoliy B. Shein, Vladimir I. Kichigin

Perm State University, Perm, Russia

**Abstract.** The growth kinetics of anodic oxide layers was studied on cobalt silicides  $\text{Co}_2\text{Si}$  and  $\text{CoSi}_2$  in 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution with addition of 0,005 or 0,01 mol/l HF using chronoamperometric measurements at different oxide formation potentials. The kinetics of oxide growth can be described on the basis of the high field model. The current responses to potential steps for  $\text{Co}_2\text{Si}$  electrode appear as damped oscillations. The oscillating processes were explained from the standpoint of the theory of linear electric circuits and from the consideration of chemical interaction of the oxide film with the solution.

**Key words:** cobalt silicides; hydrofluoric acid; anodic oxide film; potentiostatic; current oscillations.

**For citation:** Shein, A.B. and Kichigin V.I. (2022) "Growth kinetics of anodic oxide films on cobalt silicides in sulfuric and hydrofluoric acids solutions", *Bulletin of Perm University. Chemistry*, vol. 12, no. 3, pp. 158–169. (In Russ.). <http://doi.org/10.17072/2223-1838-2022-3-158-169>.



Как известно, явления самопассивации (при потенциале разомкнутой цепи) и анодной пассивации приводят к образованию тонких оксидных пленок на поверхности металла или сплава и обеспечивают высокую коррозионную стойкость многих конструкционных материалов. Значительное влияние на эффективную скорость роста оксидных слоев и их защитную способность оказывает химическое взаимодействие оксида со средой [1, 2]. Химическое растворение оксида происходит на всех стадиях роста анодной оксидной пленки [3], и при достаточно большой продолжительности анодной поляризации достигается стационарное состояние, когда рост толщины оксидного слоя и его растворение уравниваются друг друга [2, 4]; на хроноамперограмме при этом наблюдается постоянное значение плотности тока.

Высокая коррозионная стойкость силицидов переходных металлов во многих средах также обусловлена образованием плотного оксидного слоя на поверхности силицида [5]. Однако присутствие даже малых добавок фтороводородной кислоты в кислом растворе вызывает значительное снижение коррозионной стойкости силицидов. Добавление 0,005 моль/л HF к 0,5 моль/л  $H_2SO_4$  приводит к увеличению стационарной скорости пассивного растворения  $CoSi_2$  почти в 10 раз. В области потенциалов от 0,2 до 1,5 В, которая в отсутствие фторида соответствует пассивному состоянию силицида, скорость растворения  $Co_2Si$  имеет примерно первый порядок по HF, а скорость растворения  $CoSi_2$  – второй порядок [6]. Такое действие HF на анодное поведение силицидов кобальта объясняется усилением химического растворения  $SiO_2$  – основного компонента оксидов на силицидах с высоким содержанием кремния – в электролите.

Работы по кинетике роста анодных оксидных пленок (АОП) на силицидах переходных металлов малочисленны [7], а кинетические закономерности роста АОП на силицидах во фторидсодержащих кислых средах не изучены. Цель работы: исследование кинетики роста анодных оксидных пленок на силицидах кобальта в условиях усиленного растворения оксида за счет взаимодействия с электролитом (раствором серной кислоты, содержащим добавку HF).

#### Экспериментальная часть

Измерения проведены при комнатной температуре (24–25°C) в недеаэрированных растворах 0,5 моль/л  $H_2SO_4$  +  $x$  моль/л HF ( $x = 0,005$  и  $0,01$ ). Для приготовления растворов использовали серную квалификации «хч», фторид натрия квалификации «чда» и деионизованную воду (Millipore).

В работе использовались силициды кобальта  $Co_2Si$  и  $CoSi_2$ , полученные методом Чохральского. Перед измерениями поверхность электрода механически полировали на абразивной бумаге марки 4000, очищали этиловым спиртом, промывали деионизованной водой. Затем электрод переносили в полипропиленовую ячейку с рабочим раствором и выдерживали до установления постоянного значения потенциала разомкнутой цепи  $E_{oc}$ . После этого потенциал электрода изменялся от  $E_{oc}$  до значения потенциала формирования оксида  $E_f$  (0,5 или 1,0 В; все потенциалы приведены относительно с.в.э.) и регистрировалась  $I, t$ -кривая ( $I$  – ток,  $t$  – время) в течение 50 мин. Также были получены хроноамперограммы при переключениях потенциала от  $E_f$  до  $E_f + 0,1$  В, от  $E_f + 0,1$  до  $E_f + 0,2$  и т.д. Измерения выполнены с помощью потенциостата Solartron 1287 (Solartron Analyti-

cal). Скорость сбора хроноамперометрических данных – 5 точек в секунду.

### Результаты и их обсуждение

Несмотря на присутствие HF в растворе, образование анодного оксида на силицидах кобальта происходит, что выражается в снижении анодного тока во времени примерно на 1,5 порядка величины на  $\text{Co}_2\text{Si}$ -электроде до 100 с (рис. 1) и на два порядка величины в случае  $\text{CoSi}_2$ -электродов (рис. 2, 3). Это снижение тока заметно меньше, чем при анодной пассивации силицидов кобальта в растворах серной кислоты, не содержащих HF. В последнем случае ток понижался на три порядка величины и более [7].

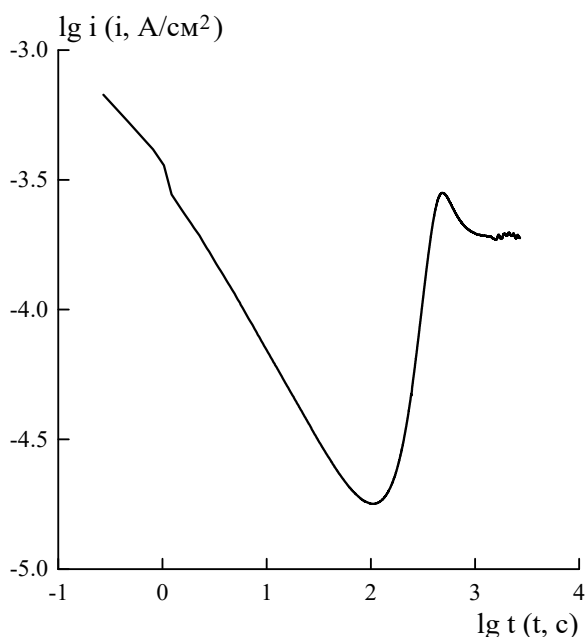


Рис. 1. Хроноамперограмма  $\text{Co}_2\text{Si}$ -электрода в 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 моль/л HF при  $E_f = 1,0$  В

При небольших временах (примерно до 100 с) величина  $\lg i$  для  $\text{Co}_2\text{Si}$ -электрода практически линейно уменьшается с  $\lg t$ , однако затем плотность тока возрастает более чем на порядок величины, проходит через небольшой максимум

и стремится к стационарному значению (рис. 1). Хроноамперограмма для  $\text{CoSi}_2$ -электрода в тех же условиях (рис. 3, кривая 1) в количественном отношении существенно отличается от  $\lg i$ -,  $\lg t$ -зависимости для  $\text{Co}_2\text{Si}$ , однако имеется качественное сходство  $\lg i$ -,  $\lg t$ -кривых для обоих силицидов: при включении анодной поляризации ток сравнительно быстро снижается, затем проходит через минимум и достигает постоянного значения. Как и в работе [8], можно предположить, что до минимума плотности тока происходит образование барьерного оксидного слоя, а далее, в результате химического взаимодействия с агрессивным электролитом, формируется менее совершенный поверхностный слой оксида. Сравнение рис. 1 и 3 показывает, что эффекты химического растворения поверхностного слоя оксидной пленки на  $\text{Co}_2\text{Si}$  проявляются в значительно большей степени, чем на дисилициде кобальта.

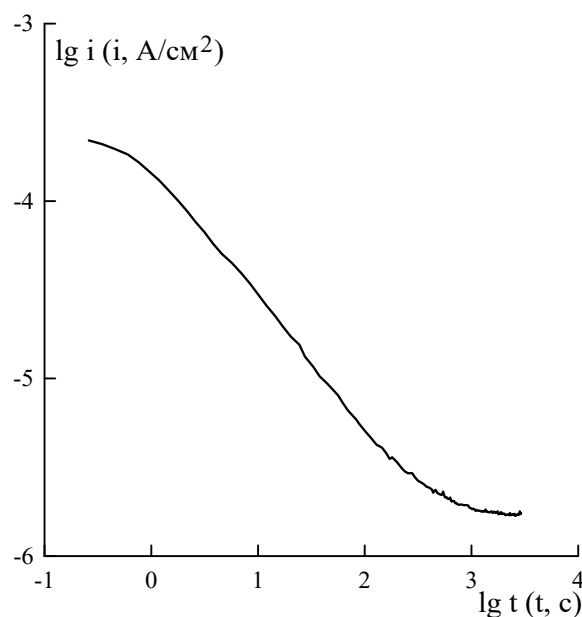


Рис. 2. Хроноамперограмма  $\text{CoSi}_2$ -электрода в 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,005 моль/л HF при  $E_f = 1,0$  В

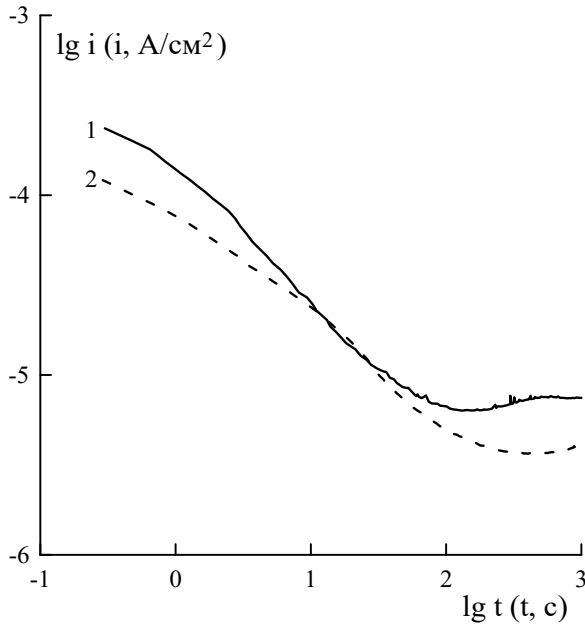


Рис. 3. Хроноамперограммы  $\text{CoSi}_2$ -электрода  
в 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 моль/л  $\text{HF}$   
при  $E_f = 1,0$  В (1) и 0,5 В (2)

Наклоны  $d \lg i / d \lg t$  для линейных участков хроноамперограмм даны в табл. 1. Можно отметить меньшую величину наклонов по сравнению с пассивацией в 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ [7]. В течение первой секунды хроноамперограммы в координатах  $\lg i - \lg t$  являются нелинейными и их

наклон заметно меньше, чем при  $t > 1$  с (рис. 1–3). Это можно объяснить тем, что впервые моменты после включения потенциостатической поляризации выход по току процесса образования анодного оксида заметно меньше 100% за счет ионизации поверхностных атомов кобальта с переходом ионов  $\text{Co}^{2+}$  в раствор.

Механизм роста АОП можно определить путем анализа зависимости величины  $F(i) = (-i')^{1/2}/i$  от  $\ln i$ [4]; здесь  $i' = di/dt$  – производная от плотности тока по времени. Если оксидная пленка растет в соответствии с механизмом сильного поля [1, 9], выражение для

$(-i')^{1/2}/i$  имеет вид [4]

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

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

Таблица 1

Значения наклонов  $d \lg i / d \lg t$  в 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $x$  моль/л  $\text{HF}$

Силицид	$x$	$E_{oc}, \text{В}$	$E_f, \text{В}$	$d \lg i / d \lg t$	Интервал $t, \text{с}$
$\text{CoSi}_2$	0,005	+0,007	1,0	-0,761	3–100
$\text{CoSi}_2$	0,01	-0,07	1,0	-0,592 -0,803	0,6–2,5 4–20
$\text{CoSi}_2$	0,01	-0,07	0,5	-0,514 -0,845	1,5–10 20–50
$\text{Co}_2\text{Si}$	0,01	-0,228	1,0	-0,692	2–50
$\text{Co}_2\text{Si}$	0,01	-0,228	0,5	-0,626	3–30

Если рост АОП согласуется с моделью точечных дефектов [4, 10], величина  $(-i')^{1/2}/i$  не зависит от  $\ln i$  [4]:

$$\frac{\sqrt{-(di/dt)}}{i} = \sqrt{\frac{\alpha_2 \varepsilon V_m}{RT}}, \quad (2)$$

где  $\alpha_2$  – коэффициент переноса реакции генерации кислородных вакансий на границе металл/оксид,  $\varepsilon = V/d$  – напряженность электрического поля в оксидной пленке,  $d$  – толщина оксидной пленки.

Уравнения (1) и (2) справедливы, когда плотности тока  $i(t)$  значительно превышают стационарную плотность тока  $i_s$ . Когда скорость роста оксидного слоя становится сопоставимой со скоростью растворения оксида, необходимо вносить поправку на  $i_s$  [4]. При анализе величины  $F(i)$  производную в  $k$ -й точке массива данных вычисляли по формуле центральных разностей:  $-i'_k = (i_{k-1} - i_{k+1}) / (t_{k+1} - t_{k-1})$ . По мере уменьшения плотностей тока шаг по  $t$  увеличивали. Зависимости  $F(i)$  от  $\ln i$  при небольших  $t$ , когда  $i \gg i_s$ , представлены на рис. 4 и 5, из которых следует, что величина  $F(i)$  ли-

нейно увеличивается с  $\ln i$ , т.е. можно предположить, что рост АОП на силицидах кобальта в изученных условиях описывается моделью миграции ионов в сильном электрическом поле в оксидной пленке. Одним из факторов, благодаря которым имеется согласие с данной моделью, вероятно, являются меньшие значения толщины оксидных пленок в растворах  $H_2SO_4 + HF$  по сравнению с  $H_2SO_4$ . При данном  $E_f$  меньшая толщина оксидной пленки приведет к более высокой напряженности электрического поля в пленке.

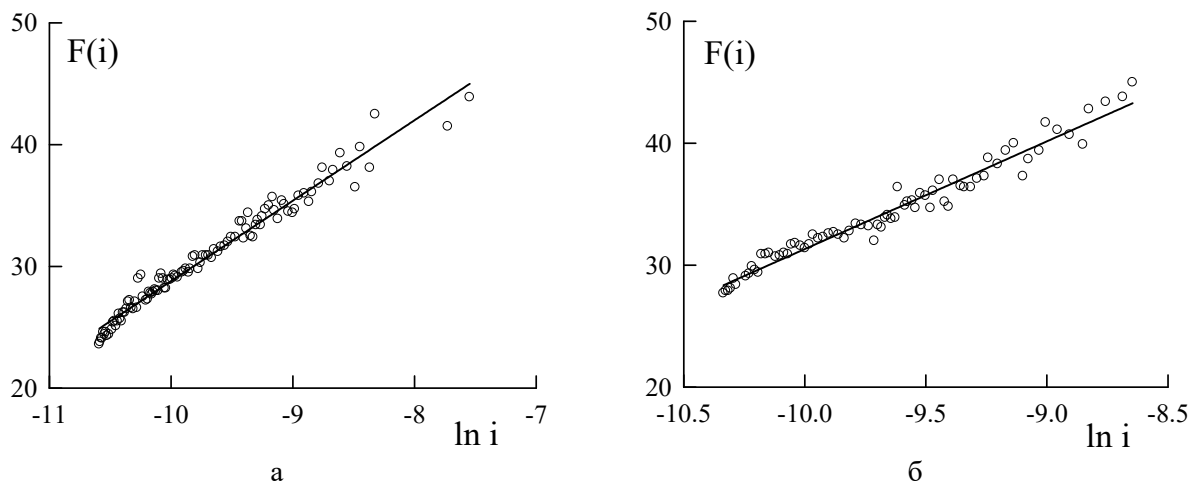


Рис. 4. Зависимости  $F(i)$  от  $\ln i$  для  $Co_2Si_{0,5}$  моль/л  $H_2SO_4 + 0,01$  моль/л  $HF$  при  $E_f = 1$  В (а) и при  $E_f = 0,5$  В (б). Размерности  $i - A/cm^2, F(i) - (Kл/cm^2)^{-1/2}$

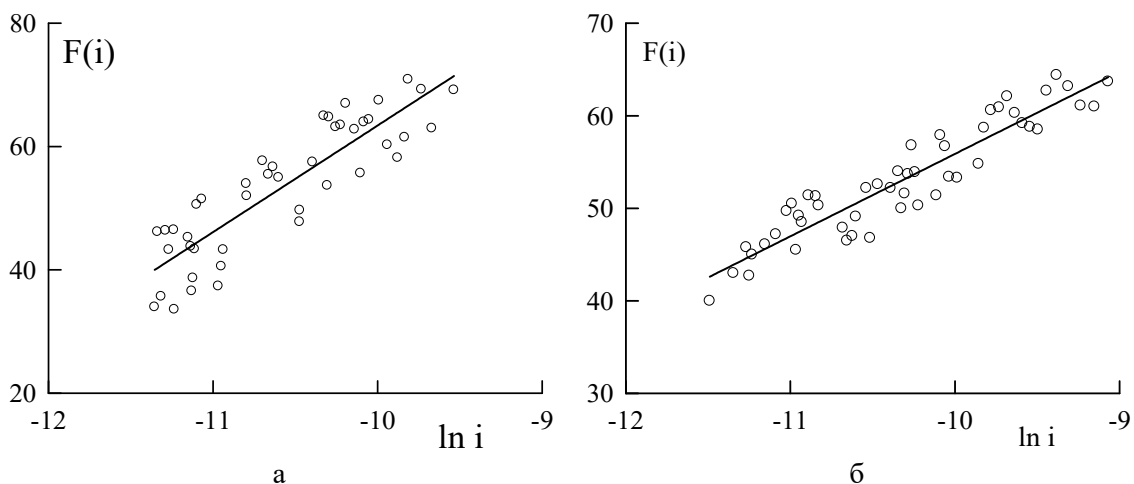


Рис. 5. Зависимости  $F(i)$  от  $\ln i$  для  $CoSi_2$  в  $0,5$  моль/л  $H_2SO_4$  с добавкой  $0,01$  моль/л  $HF$  (а) или  $0,005$  моль/л  $HF$  (б) при  $E_f = 1$  В. Размерности  $i - A/cm^2, F(i) - (Kл/cm^2)^{-1/2}$

Экспериментальные наклоны  $B = dF(i)/d\ln i$  приведены в табл. 2. Значения  $B$  во фторидсодержащих растворах близки к значениям в растворе  $H_2SO_4$  без HF [7].

Используя вероятные значения  $V_m$  и  $a$  для оксидов CoO и  $SiO_2$ , можно оценить теоретические наклоны  $B = (1/zF)(RTV_m/aV)^{1/2}$ ; при  $V = 1$  В они равны 7,5–8,6  $(Кл/см^2)^{-1/2}$ . Рассчитанные значения  $B$  удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями. Для обоих силицидов  $B$  увеличивается при понижении  $E_f$  (уменьшении  $V$ ), что качественно согласуется с соотношением (1). При последовательном на-

ложении ступеней потенциала высотой 0,1 В на электрод после завершения пассивации при определенном  $E_f$  ток на хроноамперограммах для  $CoSi_2$ -электрода проходит через минимум и максимум, а затем выходит на постоянное значение (рис. 6). Для  $Co_2Si$ -электрода наблюдаются затухающие колебания плотности тока с примерно постоянным периодом; стационарное значение тока достигается только после прохождения через 3–6 максимумов (рис. 7). Период колебаний тока увеличивается при повышении потенциала электрода и уменьшается при увеличении концентрации HF.

Таблица 2

Значения наклонов зависимостей  $(-i')^{1/2}/i$  от  $\ln i$  для силицидов кобальта в растворах 0,5 моль/л  $H_2SO_4$  +  $x$  моль/л HF

Силицид	$x$	$E_f$ , В	$dF(i)/d\ln i, (Кл/см^2)^{-1/2}$	Интервал времени, с
$Co_2Si$	0,01	1,0	6,6	< 40
$Co_2Si$	0,01	0,5	8,8	< 25
$CoSi_2$	0,005	1,0	8,9	< 40
$CoSi_2$	0,01	1,0	17,3	< 30
$CoSi_2$	0,01	0,5	25,6	< 10

Наличие затухающих осцилляций на хроноамперограммах может быть объяснено параллельным протеканием процесса электрохимического окисления с образованием оксидов и процесса их химического растворения [11]. При задании анодного потенциала происходит рост оксидной пленки, сопровождаемый снижением тока. По мере увеличения толщины пленки электрическое поле в пленке уменьшается, скорость роста оксида уменьшается, и с некоторого момента заметное влияние начинает оказывать химическое растворение. В результате растворения толщина пленки уменьшается, ток увеличивается. Но при уменьшении толщины пленки напряженность поля в пленке при  $E = \text{const}$  увеличивается, и с некоторого момента вновь скорость роста пленки начинает превышать скорость ее растворения, ток снижается и т.д.

Экстремумы тока на  $\lg i$ -,  $\lg t$ -зависимости для  $Co_2Si$  наблюдались и при использовании большой ступени потенциала (рис. 1), однако осцилляции тока отчетливее выражены при переключениях потенциала на небольшую величину (рис. 7). Это можно объяснить малой величиной приращения толщины пленки при таких переключениях и, соответственно, более заметным влиянием процессов химического растворения. Осцилляции тока исчезают при потенциалах 1,4–1,5 В (рис. 7), что, вероятно, связано с формированием более устойчивого оксида в этих условиях. Потенциалы 1,4 и 1,5 В находятся в области довольно глубокого минимума на стационарной поляризационной кривой  $Co_2Si$ -электрода в 0,5 моль/л  $H_2SO_4$  + 0,01 моль/л HF [6].

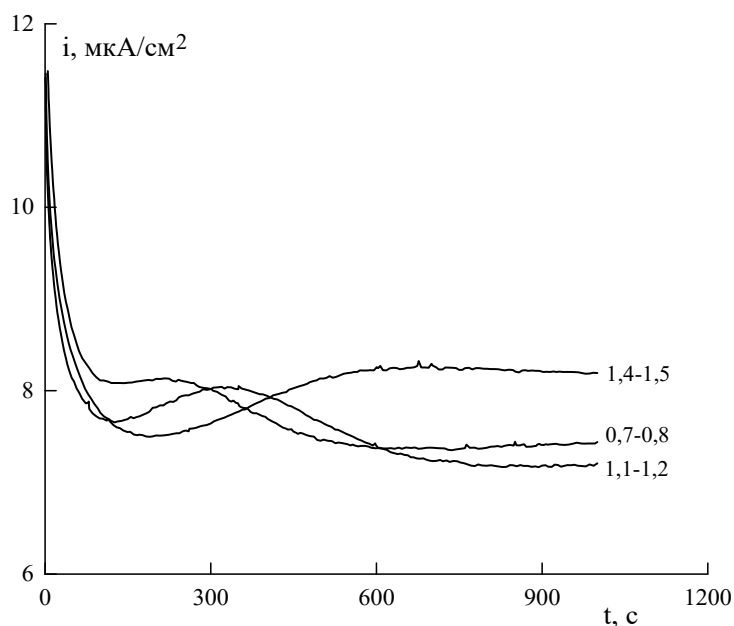


Рис. 6. Хроноамперограммы  $\text{CoSi}_2$ -электрода в 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 моль/л  $\text{HF}$  при переключениях потенциала. Числа у кривых – начальный и конечный уровни на ступени потенциала

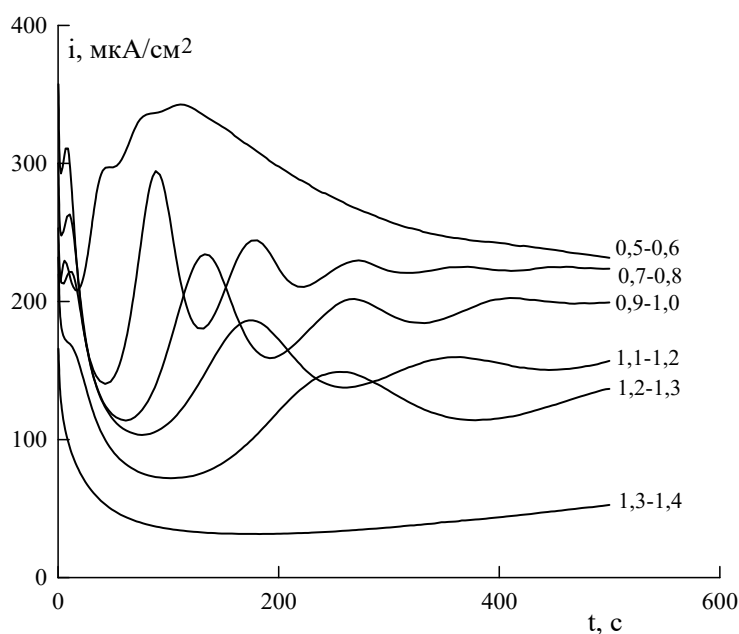


Рис. 7. Хроноамперограммы  $\text{Co}_2\text{Si}$ -электрода в 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,01 моль/л  $\text{HF}$  при переключениях потенциала. Числа у кривых – начальный и конечный уровни на ступени потенциала

Вопрос об осцилляциях тока можно обсудить также с позиций теории линейных электрических цепей [12]. При подключении постоянной э.д.с.  $E$  к последовательной  $RC$ -цепочке возникает переходный процесс, в котором ток экспоненциально уменьшается во времени:

$$i(t) = \frac{E}{R} e^{-t/RC} \quad (3)$$

В то же время, при подключении постоянной э.д.с. к  $RLC$ -цепочке при выполнении условия  $R < 2\sqrt{L/C}$  возникает затухающий колебательный процесс [12]:

$$i(t) = \frac{E}{\omega_c L} e^{-\alpha t} \sin \omega_c t, \quad (4)$$

где  $\omega_c$  – частота свободных (собственных) колебаний,  $\alpha$  – коэффициент затухания,  $\alpha = R/2L$ .

Возникновение колебаний тока связано с обменом энергией между элементами  $C$  и  $L$ , а затухание колебаний обусловлено потерями энергии на сопротивлении  $R$ . Таким образом, при наличии в цепи (эквивалентной схеме границы электрод/раствор) элементов  $R$ ,  $C$ ,  $L$  и при достаточно малых значениях  $R$  возможно наблюдение затухающих колебаний тока при наложении ступени потенциала.

Индуктивное поведение импеданса отмечалось (обычно при средних частотах) при анодировании ряда металлов (титан, вольфрам, ниобий) в кислых фторидсодержащих растворах [13–15]. На графиках Найквиста  $\text{Co}_2\text{Si}$ -электрода в 0,5 моль/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,05 моль/л  $\text{HF}$  при потенциалах около 0,5 В имеются две индуктивные петли [6]. Во всех этих случаях присутствие фторидов вызывало увеличение скорости растворения анодного оксида. Была предложена модель поверхностного заряда [13], которая представляет собой модифицированную модель сильного поля. Модифицирование заключается в учете образования ионных поверхностных зарядов на границах раздела в системе металл/оксид/электролит вследствие различной скорости генерации и переноса точечных дефектов. Эти поверхностные заряды ускоряют или замедляют движение дефектов в процессе роста оксидной пленки. Эквивалентная электрическая схема, отвечающая модели поверхностного заряда, содержит псевдоемкость  $C_0$ , включенную последовательно с параллельным соединением трех цепочек: 1) сопротивление  $R_b$ , 2) емкость  $C_b$ , 3) последовательно соединенные  $R_{sc}$  и  $L_{sc}$  [13]. Элементы  $R_b$  и  $C_b$  – сопротивление и емкость барьерного слоя; емкость  $C_0$  связана с модуляцией толщины оксидного слоя при низких частотах; сопро-

тивление  $R_{sc}$  и индуктивность  $L_{sc}$  связаны с генерацией отрицательного избыточного поверхностного заряда на границе оксид/раствор. Во фторидсодержащих растворах поверхностный заряд может быть создан за счет адсорбции фторид-ионов, и пара  $R_{sc}$ – $L_{sc}$  в этом случае связана с адсорбцией ионов [16]. В работе [15], кроме перечисленных элементов, в эквивалентную схему последовательно с  $C_0$  введена параллельная  $R_d C_d$ -цепочка, описывающая гетерогенный химический процесс растворения оксида.

Эквивалентные схемы [13, 15], соответствующие модели поверхностного заряда, не сводятся к рассмотренной выше  $RLC$ -цепочке, но эта цепочка в схемах присутствует. Поэтому можно предположить, что для электродов, к которым применимы указанные эквивалентные схемы, при достаточно малых значениях омических сопротивлений ( $R_{sc}$  и  $R_d$ ) будут наблюдаться  $i, t$ -кривые с осцилляциями при наложении ступени электродного потенциала. Можно считать, что значительные скорости химического растворения оксида на  $\text{Co}_2\text{Si}$  в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  +  $\text{HF}$  обуславливают появление колебаний на хроноамперограммах (рис. 7). Чем меньше сопротивление  $R_d$ , тем медленнее будут затухать колебания. Анализ хроноамперограмм на рис. 7 показывает, что коэффициент затухания уменьшается при повышении потенциала электрода. Например, при  $E = 0,7\text{В}$   $\alpha = 0,015\text{ с}^{-1}$ , а при  $E = 1,1\text{В}$   $\alpha = 0,008\text{ с}^{-1}$ . Такую зависимость можно объяснить усилением взаимодействия оксида с  $\text{HF}$ .

В растворах серной кислоты без  $\text{HF}$  химическое растворение оксидов также происходит, о чем свидетельствует выход анодного тока на стационарное значение (существенно меньшее



по сравнению с раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HF}$ ) при больших временах [7]. Колебания тока в этом случае отсутствуют, вероятно, вследствие больших величин сопротивления  $R_d$  (малых скоростей растворения оксида) и, соответственно, больших значений коэффициента затухания колебаний.

### Заключение

В растворах 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавлением до 0,01 М  $\text{HF}$  рост анодных оксидных пленок на силицидах кобальта  $\text{Co}_2\text{Si}$  и  $\text{CoSi}_2$  в потенциостатических условиях происходит, несмотря на возрастание агрессивности раствора по отношению к  $\text{SiO}_2$ -содержащим оксидам на силицидах. Однако в процессе роста оксидной пленки

плотность анодного тока снижается в значительно меньшей степени, чем в растворе без  $\text{HF}$ . Кинетика роста анодных оксидных пленок в изученных условиях согласуется с моделью сильного поля.

Ускорение химического растворения оксидов на силицидах кобальта при добавлении фтороводородной кислоты в раствор приводит к тому, что для  $\text{Co}_2\text{Si}$  (силицид с химически менее стойким оксидом) отклики тока на ступенчатые изменения потенциала электрода представляют собой затухающие колебания. Дано объяснение колебательных процессов с позиций теории линейных электрических цепей.

### Список источников

1. *Vanhumbeeck J.F., Proost J.* Current understanding of Anodisation: fundamental, morphological, chemical and mechanical aspects // *Corrosion Reviews*. 2009. Vol. 27. P. 117–204. <https://doi.org/10.1515/CORREV.2009.27.3.117>.
2. *Lutton K., Scully J.R.* Kinetics of oxide growth of passive films on transition metals // *Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry* / Wander K. editor. Elsevier, 2018. P. 284–290. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13576-0>.
3. *Lutton K., Gusieva K., Ott N., et al.* Understanding multi-element alloy passivation in acidic solutions using operandomethods // *Electrochemistry Communications*. 2017. Vol. 80. P. 44–47. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2017.05.015>.
4. *Zhang L., Macdonald D.D., Sikora E., et al.* On the kinetics of growth of anodic oxide films // *Journal of the Electrochemical Society*. 1998. Vol. 145, № 3. P. 898–905. <https://doi.org/10.1149/1.1838364>.
5. *Шеин А.Б.* Электрохимия силицидов и германидов переходных металлов. Пермь: Перм. гос. ун-т, 2009. 269 с.
6. *Kichigin V.I., Shein A.B.* Potentiostatic and impedance spectroscopic studies of the anodic behavior of cobalt silicides in fluoride-containing acidic solutions // *Corrosion Science*. 2019. Vol. 159. Art. 108124. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108124>.
7. *Шеин А.Б., Кичигин В.И.* Исследование кинетики анодной пассивации силицидов кобальта в кислых средах // *Материалы II международной конференции «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященной памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ В.И. Вигдоровича*. Тамбов, 2021. С.78–82.

8. *Tzvetkov B., Bojinov M., Girginov A., et al.* An electrochemical and surface analytical study of the formation of nonporous oxides on niobium // *Electrochimica Acta*. 2007. Vol. 52, № 27. P. 7724–7731. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.12.034>.
9. *Lohrengel M.M.* Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime // *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 1993. Vol. 11. P. 243–294. [https://doi.org/10.1016/0927-796X\(93\)90005-N](https://doi.org/10.1016/0927-796X(93)90005-N).
10. *Macdonald D.D.* The point defect model for the passive state // *Journal of the Electrochemical Society*. 1992. Vol. 139, № 12. P. 3434–3449. <https://doi.org/10.1149/1.2069096>.
11. *Полковников И.С., Пантелева В.В., Шеин А.Б.* Активация анодного растворения  $Mn_5Si_3$ -электрода фторид-ионами в растворе серной кислоты // *Коррозия: материалы, защита*. 2020. № 4. С. 21–26.
12. *Атабеков Г.И.* Теоретические основы электротехники. Линейные электрические цепи. СПб: Лань, 2009. 592 с.
13. *Bojinov M.* The ability of a surface charge approach to describe barrier film growth on tungsten in acidic solutions // *Electrochimica Acta*. 1997. Vol. 42, № 23–24. P. 3489–3498. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(97\)00037-6](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)00037-6).
14. *Acevedo-Peña P., González I.* Influence of the  $HClO_4$  concentration over the morphology and growth of  $TiO_2$  anodic porous films formed in 5 mM HF/x M  $HClO_4$  ( $0.05\text{ M} \leq x \leq 1\text{ M}$ ) // *ECS Transactions*. 2011. Vol. 36. P. 257–265. <https://doi.org/10.1149/1.3660619>.
15. *Li H., Liu M., Wang H., et al.* Formation process of  $TiO_2$  nanotube arrays prepared by anodic oxidation method // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2013. Vol. 13. P. 4110–4116. <https://doi.org/10.1166/jnn.2013.7457>.
16. *Acevedo-Peña P., Valdez-Pérez D., González I.* Effect of counter-ion and solvent on the morphology and barrier layer properties of nanoporous/nanotubular  $TiO_2$  films grown by anodization in fluoride containing media // *Journal of the Electrochemical Society*. 2013. Vol. 160, № 6. P. C247–C252. <https://doi.org/10.1149/2.083306jes>.

#### Информация об авторах

**Анатолий Борисович Шеин**, доктор химических наук, профессор, кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, Россия, г. Пермь, ул. Букирева, 15). <https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>, [ashein@psu.ru](mailto:ashein@psu.ru).

**Владимир Иванович Кичигин**, кандидат химических наук, старший научный сотрудник, Пермский государственный национальный исследовательский университет (614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15). <https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>, [kichigin@psu.ru](mailto:kichigin@psu.ru).

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила 14 июня 2022 г; одобрена 11 июля 2022 г; принята к публикации 16 сентября 2022 г.

## References

1. Vanhumbecq, J.F. and Proost, J. (2009) "Current understanding of Anodisation: fundamental, morphological, chemical and mechanical aspects", *Corrosion Reviews*, vol. 27, pp. 117–204.
2. Lutton, K. and Scully J.R. (2018) "Kinetics of oxide growth of passive films on transition metals", In Wander, K. (ed.) *Encyclopedia of Interfacial Chemistry, Surface Science and Electrochemistry*, Elsevier, pp. 284–290.
3. Lutton, K., Gusieva, K., Ott, N., Birbilis, N. and Scully, J.R. (2017) "Understanding multi-element alloy passivation in acidic solutions using operando methods", *Electrochemistry Communications*, vol. 80, pp. 44–47.
4. Zhang, L., Macdonald, D.D., Sikora, E. and Sikora J. (1988) "On the kinetics of growth of anodic oxide films", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 145, no. 3. pp. 898–905.
5. Shein, A.B. (2009) *Elektrokimiya silitsidov i germanidov perekhodnykh metallov* [Electrochemistry of silicides and germanides of transition metals], Perm State University, Perm (in Russ.).
6. Kichigin, V.I. and Shein A.B. (2019) "Potentiostatic and impedance spectroscopic studies of the anodic behavior of cobalt silicides in fluoride-containing acidic solutions", *Corrosion Science*, vol. 159, Art. 108124.
7. Shein, A.B. and Kichigin, V.I. (2021) Issledovanie kinetiki anodnoi passivatsii silitsidov kobalta v kislykh sredakh [Investigation of the kinetics of anodic passivation of cobalt silicides in acidic media], *Proceedings of the II international conference "Topics in Electrochemistry, Ecology and Corrosion Protection"*, Tambov, pp.78–82. (In Russ.).
8. Tzvetkov, B., Bojinov, M., Girginov, A. and Pèbère N. (2007) "An electrochemical and surface analytical study of the formation of nanoporous oxides on niobium", *Electrochimica Acta*, vol.52, no. 27, pp. 7724–7731.
9. Lohrengel, M.M. (1993) "Thin anodic oxide layers on aluminium and other valve metals: high field regime", *Materials Science and Engineering: R: Reports*, vol. 11, pp. 243–294.
10. Macdonald, D.D. (1992) "The point defect model for the passive state", *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 139, no. 12, pp. 3434–3449.
11. Polkovnikov, I.S., Panteleeva, V.V. and Shein, A.B. (2020) Aktivatsiya anodnogo rastvoreniya  $Mn_5Si_3$ -elektroda fluorid-ionami v rastvore sernoi kisloty [Activation of anodic dissolution of  $Mn_5Si_3$  electrode by fluoride ions in sulfuric acid solution], *Korroziya: materialy, zashchita*, no. 4, pp.21–26. (In Russ.).
12. Atabekov, G.I. (2009) *Teoreticheskie osnovy elektrotehniki. Lineinye elektricheskie tsepi* [Theoretical Backgrounds of Electrical Engineering: Linear Electric Circuits], Lan', St. Petersburg. (In Russ.).
13. Bojinov, M. (1997) "The ability of a surface charge approach to describe barrier film growth on tungsten in acidic solutions", *Electrochimica Acta*, vol. 42, no. 23–24, pp. 3489–3498.
14. Acevedo-Peña, P. and González, I. (2011) "Influence of the  $HClO_4$  concentration over the morphology and growth of  $TiO_2$  anodic porous films formed in 5 mM  $HF/x$  M  $HClO_4$  ( $0.05\text{ M} \leq x \leq 1\text{ M}$ )", *ECS Transactions*, vol. 36, pp.257–265.

15. Li. H., LiuM., WangH., WuJ., SuP., LiD., and Wang J. (2013) “Formation process of TiO<sub>2</sub> nanotube arrays prepared by anodic oxidation method”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 13, pp. 4110–4116.

16. Acevedo-Peña, P., Valdez-Pérez, D. and González I. (2013) “Effect of counter-ion and solvent on the morphology and barrier layer properties of nanoporous/nanotubular TiO<sub>2</sub>films grown by anodization in fluoride containing media”, *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 160, no.6, pp. C247–C252.

#### **Information about the authors**

**Anatoly B. Shein**, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Department of Physical Chemistry, Perm State University (15, Bukirev str., Perm, 614990, Russia), <https://orcid.org/0000-0002-2102-0436>, [ashein@psu.ru](mailto:ashein@psu.ru).

**Vladimir I. Kichigin**, Candidate of Chemistry Sciences, Perm State University (15, Bukirev str., Perm, Russia, 614990), <https://orcid.org/0000-0002-4668-0756>, [kichigin@psu.ru](mailto:kichigin@psu.ru).

#### **Conflicts of interests**

The authors declare no conflicts of interests.

*Submitted 14 June 2022; approved after reviewing 11 July 2022; accepted 16 September 2022.*