

ИЗМЕНЕНИЯ В МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ AG, ZN-СПЛАВОВ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ АНОДНЫМ СЕЛЕКТИВНЫМ РАСТВОРЕНИЕМ И ПОСЛЕДУЮЩИМ ОКСИДООБРАЗОВАНИЕМ

М. М. Муртазин, И. В. Ерина, М. В. Гречкина, С. Н. Грушевская, А. В. Введенский

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет»

Поступила в редакцию 16.03.2018 г.

Аннотация. Установление кинетических закономерностей электрохимических процессов предполагает наличие данных об истинной площади реакционной поверхности. Последняя может заметно отличаться от геометрической, особенно для анодных процессов на сплавах. Контролировать изменения истинной площади поверхности электрода позволяет метод атомно-силовой микроскопии (АСМ).

В данной работе метод АСМ использован для мониторинга поверхности поликристаллического серебра и его гомогенных сплавов с цинком (15 и 30 ат. % Zn) после следующих этапов ее обработки:

- механической полировки образцов;
- последующего анодного селективного растворения (СР) сплавов в деаэрированном водном растворе $0.01 \text{ M HNO}_3 + 0.09 \text{ M KNO}_3$;
- потенциостатического анодного формирования оксида Ag(I) в деаэрированном водном растворе 0.1 KOH.

Получен комплекс локальных и интегральных морфологических характеристик поверхности. Обнаружено, что локальные характеристики поверхности полированных образцов несколько снижаются при переходе от серебра к сплавам. Фактор шероховатости поверхности f_r , относящийся к интегральным параметрам, меняется при этом незначительно и не превышает 1.10.

Поверхность Ag,Zn-сплавов после СР цинка характеризуется некоторым увеличением как локальных, так и интегральных морфологических параметров. Так, фактор шероховатости поверхности сплава Ag15Zn после СР составляет 1.13, тогда как для сплава Ag30Zn он достигает значения 1.38.

Последующий рост оксида Ag(I) на обесцинкованной поверхности приводит к неоднозначным последствиям. Для поверхности сплава Ag15Zn зарегистрировано дальнейшее увеличение f_r , однако для сплава Ag30Zn – его некоторое снижение. Тем не менее, и локальные, и интегральные морфологические параметры поверхности, покрытой оксидом, всегда выше по сравнению с аналогичными параметрами полированной поверхности.

Показано, что средний размер кристаллитов оксида Ag(I), анодно сформированного на сплавах, уменьшается по мере роста объемной концентрации цинка. При этом на сплавах отдельные частицы Ag_2O объединяются в более крупные агрегаты, что приводит к снижению плотности их распределения по поверхности.

Ключевые слова: серебряно-цинковые сплавы, оксид серебра, атомно-силовая микроскопия, морфология, шероховатость поверхности, селективное растворение, анодное оксидообразование.

Одним из способов получения оксидной пленки является анодное окисление металлов и сплавов. Существенную роль при этом играют не только природа раствора и режим анодного окисления, но и исходный химический состав сплава, а также структурно-морфологическое состояние его поверхности. Так, согласно [1 – 4], концен-

трация цинка в Cu,Zn-сплавах определяет состав анодно формируемых оксидов, а по данным [5] – и концентрацию акцепторных дефектов в пленке оксида Cu(I). Не исключено, что в последнем случае влияние состава сплава на дефектность растущего оксида обусловлено структурной неупорядоченностью поверхности, возникающей в результате селективного растворения (СР) сплавов [6 – 8].

© Муртазин М. М., Ерина И. В., Гречкина М. В., Грушевская С. Н., Введенский А. В., 2018

Процесс СР может сопровождаться значительными изменениями не только химического, а зачастую и фазового состава поверхностного слоя сплава, но и его морфологии, особенно при потенциалах, превышающих критический [9, 10]. Если анодное оксидообразование протекает на такой поверхности, то обязательен учет фактора ее шероховатости, поскольку кинетические характеристики анодного процесса необходимо нормировать на площадь реакционной поверхности [11], которая может заметно отличаться от геометрической.

Среди методов мониторинга состояния поверхности важное место занимает атомно-силовая микроскопия (АСМ) [12, 13], позволяющая получить комплекс локальных и интегральных морфологических характеристик [14, 15].

Цель работы – используя возможности метода АСМ, выявить изменения в морфологии и шероховатости поверхности Ag₃Zn-сплавов, обусловленные их анодным селективным растворением и последующим анодным ростом оксида Ag(I).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проведены на образцах из поликристаллического серебра и его сплавов, содержащих 15 и 30 ат. % цинка. Данные сплавы, обозначенные как Ag₁₅Zn и Ag₃₀Zn, представляют α-фазу со статистически неупорядоченными расположением атомов серебра и цинка [16].

Подготовка поверхности образцов включала три этапа, следующих один за другим:

1. Механическая зачистка шлифовальной бумагой, полировка на замше и обезжиривание изопропиловым спиртом (х. ч.).

2. Стандартизация состояния поверхности сплава в деаэрированном 0.01 М HNO₃ + 0.09 М KNO₃ под катодным потенциалом $E = -1.10$ В, исключая ионизацию обоих компонентов (продолжительностью 300 с), и последующее СР цинка при $E = 0.60$ В в течение 60 с. Для серебра данный этап отсутствовал.

3. Стандартизация поверхности электродов в деаэрированном 0.1 М КОН при $E = -1.10$ В (продолжительностью 300 с) и последующее анодное формирование оксида Ag(I) при потенциалах E_a , представленных в таблице 1. Среднюю толщину сформированной пленки контролировали кулонометрически по величине заряда q_a и поддерживали постоянной на всех образцах.

Морфология поверхности образцов после каждого из этапов подготовки исследована при помощи атомно-силового микроскопа Solver P47 PRO

(кантилевер НА_{NC}) в полуконтактном режиме сканирования. Атомно-силовая микроскопия реализована на площадках трех различных размеров – 1x1, 3x3 и 5x5 мкм². Обработка полученных данных осуществлялась с использованием свободного программного обеспечения Gwyddion 2.49. Из комплекса полученных данных выбраны несколько значений, позволяющих оценить локальные и интегральные морфологические параметры поверхности. К первому типу относятся [14, 15]:

– среднее арифметическое абсолютных значений отклонений r_j от средней линии профиля рельефа поверхности:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j|;$$

– среднее квадратичное значение отклонений от средней линии:

$$R_q = \left(\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j^2 \right)^{1/2};$$

– наибольшая высота неровностей поверхности, определяемая как расстояние между линиями выступов и впадин профиля:

$$R_t = \left| \min_{1 \leq j \leq N} r_j \right| + \left| \max_{1 \leq j \leq N} r_j \right|;$$

– глубина наибольшей впадины, определяемая как расстояние от низшей точки профиля до средней линии:

$$R_v = \left| \min_{1 \leq j \leq N} r_j \right|.$$

К интегральным морфологическим параметрам следует отнести площадь проекции (S_g) и истинную площадь сканируемого участка (S_r), отношение которых определяет фактор шероховатости поверхности [11, 15, 17]:

$$f_r = S_r / S_g.$$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Морфология поверхности образцов после механической полировки. Типичные трехмерные изображения участка площадью 5x5 мкм² поверхности серебра и его сплавов, подвергнутых механической полировке, приведены на рис. 1 а, в, д. Визуально поверхность характеризуется наличием незначительных шероховатостей. Для их количественной оценки проведен сравнительный анализ нескольких профилей рельефа поверхности, среди которых выбран один, отражающий среднестатистические морфологические параметры и представленный для всех трех образцов на рис. 1 б, г,

е. Наибольшая высота неровностей поверхности для полированной поверхности серебра составляет около 40 нм (рис. 1 б). На сплавах (рис. 1 г, е) высота выступов заметно снижается, однако количество неровностей заметно увеличивается.

Локальные и интегральные морфологические параметры поверхности, полученные для всех исследуемых образцов на площадках различного размера, представлены в таблице 2. Для полированной поверхности характерно снижение значений локальных параметров с ростом концентрации цинка в сплаве, пока размер области сканирования сохраняется неизменным.

По мере увеличения площади сканируемого участка наблюдается повышение значений как локальных, так и интегральных параметров (табл. 2). Подобная закономерность типична для АСМ-измерений и обнаружена, например, в [8, 18]. Следовательно, для получения корректных значений интегральных характеристик целесообразно выбрать максимальную площадь ска-

нирования; в данной работе таковой является область размером 5×5 мкм². Фактор шероховатости, определенный на этой области для полированных Ag,Zn-сплавов, оказался немного выше, чем для чистого серебра.

Морфология поверхности Ag,Zn-сплавов после селективного растворения в активном состоянии. Для выявления изменений в локальных морфологических характеристиках, вызванных процессом СР сплавов, участок сканирования с площадью 1×1 мкм² практически не информативен. Однако, на участках 3×3 и 5×5 мкм² уже четко прослеживается заметное увеличение локальных параметров шероховатости по сравнению с исходной полированной поверхностью (табл. 2); значение f_r составляет 1.13 и 1.38 для сплавов Ag15Zn и Ag30Zn соответственно. Отсюда следует, что с увеличением концентрации цинка изменения в морфологии поверхности Ag,Zn-сплавов, обусловленные процессом СР, становятся все более значимыми.

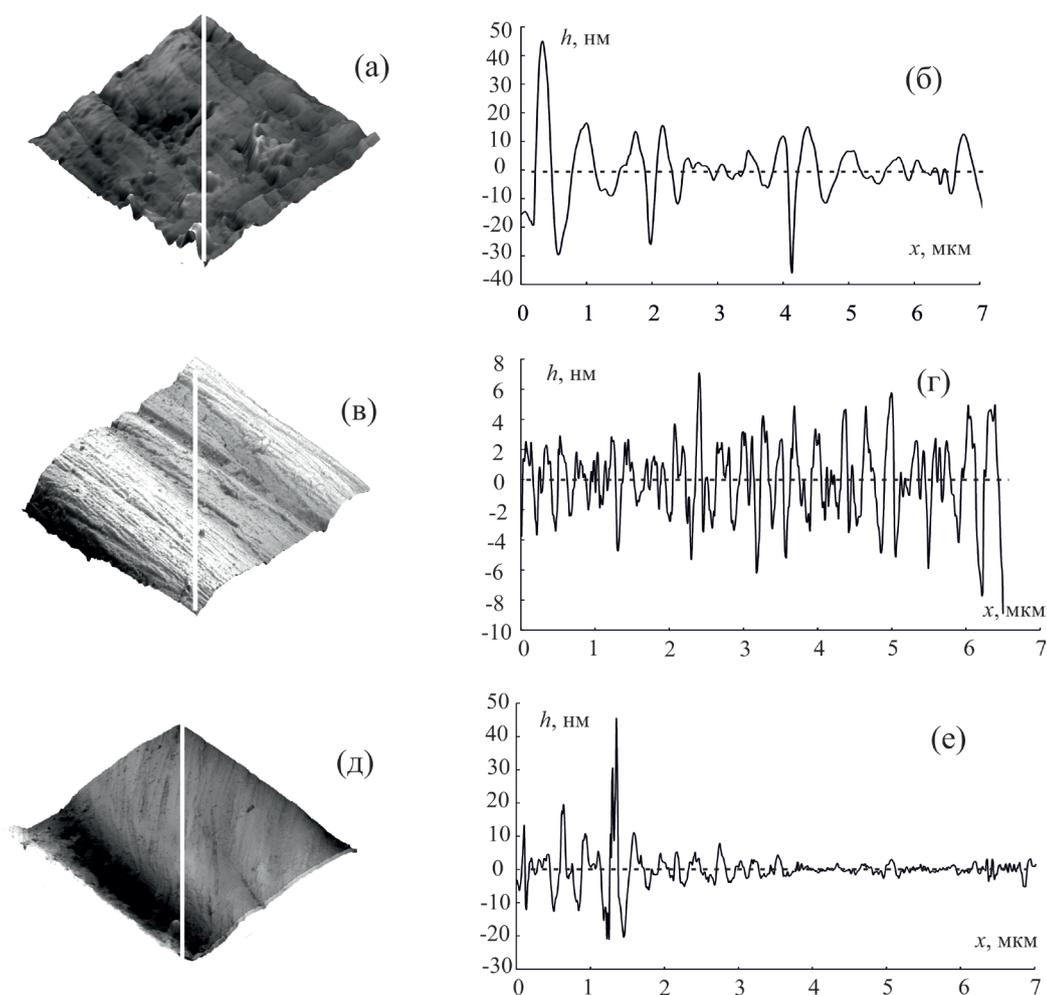


Рис. 1. Трехмерные АСМ-изображения (а, в, д) и профили рельефа (б, г, е) поверхности (5×5 мкм²) полированных образцов Ag (а, б), Ag15Zn (в, г) и Ag30Zn (д, е)

Отметим, что данные изменения можно наблюдать даже визуально на трехмерных АСМ-изображениях (рис. 2 а, в). За счет выхода атомов цинка из кристаллической решетки сплава на поверхности появляются довольно глубокие впадины, приводящие к росту R_v на соответствующих профилях рельефа (рис. 2б, г). Глубина впадин достигает 60 и 80 нм для сплавов Ag15Zn и Ag30Zn соответственно, косвенно характеризуя толщину поверхностного слоя, обогащенного вакансионными дефектами. Отметим, что для Ag,Pd- и Cu,Pd-сплавов, подвергнутых СР при потенциалах ниже критического значения, толщина данного слоя варьируется в пределах от 5 до 20 нм [20], что отвечает 25 – 100 атомным слоям. Накопление благородного металла в пределах поверхностного слоя сплава существенно подавляет дальнейшее анодное растворение.

Морфология поверхности Ag и Ag,Zn-сплавов после анодного формирования слоя оксида Ag(I). Локальные морфологические параметры поверхности на всех участках сканирования образцов теперь оказываются больше, чем аналогичные параметры,

полученные сразу после механической полировки (табл. 2). Напомним, что формирование оксида на сплавах протекает после этапа предварительного СР, в результате которого возникает поверхностный структурно-неупорядоченный слой, представленный так называемым «энергонасыщенным» [21] серебром.

Интересно отметить различный характер изменений в морфологии поверхности сплавов, обусловленных оксидообразованием. Так, если для Ag,Zn-сплава с невысоким содержанием цинка формирование оксида Ag_2O приводит к увеличению f_r (по сравнению с ситуацией после СР), то для сплава с большей концентрацией цинка – напротив, к ее уменьшению. Опираясь на результаты экспериментов по рассеиванию нейтронов [22], указывающие на наличие ближнего порядка в сплаве Cu30Zn, а также данные о нелинейной зависимости уровня дефектности поверхностного слоя Cu,Zn-сплавов от состава [5], можно предположить, что определенную роль играет дополнительное упорядочивание [23] микроструктуры сплава при определенной концентрации электроотрицательного компонента, в данном слу-

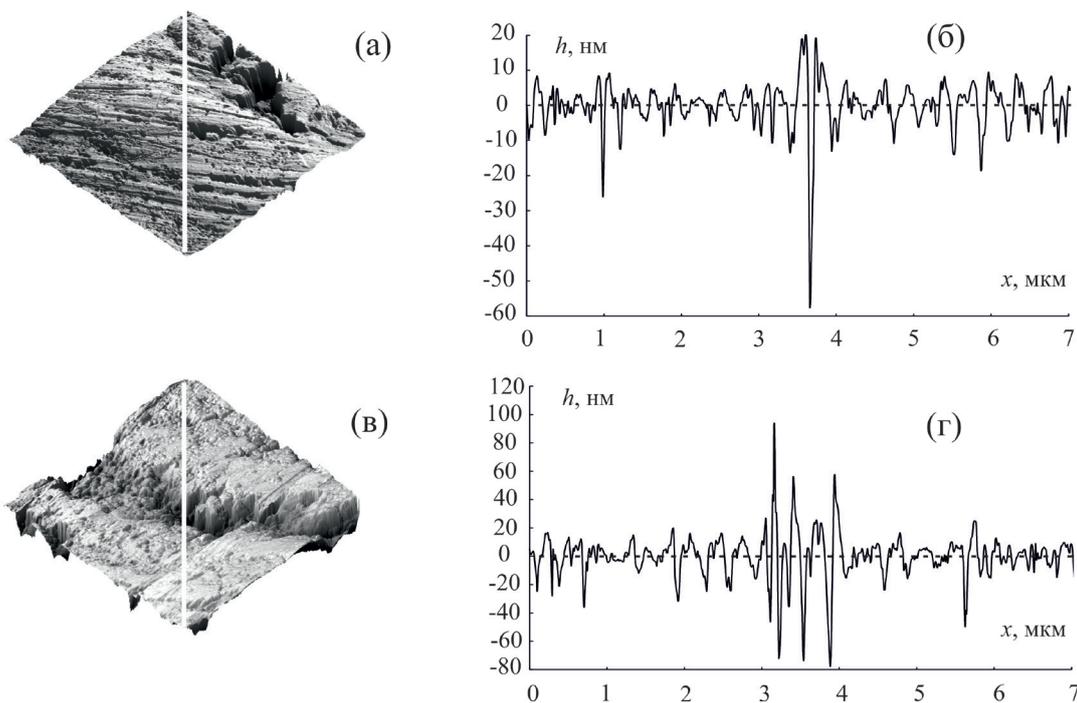


Рис. 2. Трехмерные АСМ-изображения (а, в) и профили рельефа (б, г) поверхности ($5 \times 5 \text{ мкм}^2$) сплавов Ag15Zn (а, б) и Ag30Zn (в, г) после СР

Таблица 1.

Потенциал анодного формирования, плотность пропущенного заряда, выход по току и средняя толщина оксида Ag(I) на серебре и Ag,Zn-сплавах

Электрод	E_a , В	q_a , мКл/см ²	Выход по току	L , нм
Ag	0.56	80	0.9	120
Ag15Zn	0.51	119	0.6	120
Ag30Zn	0.47	176	0.4	120

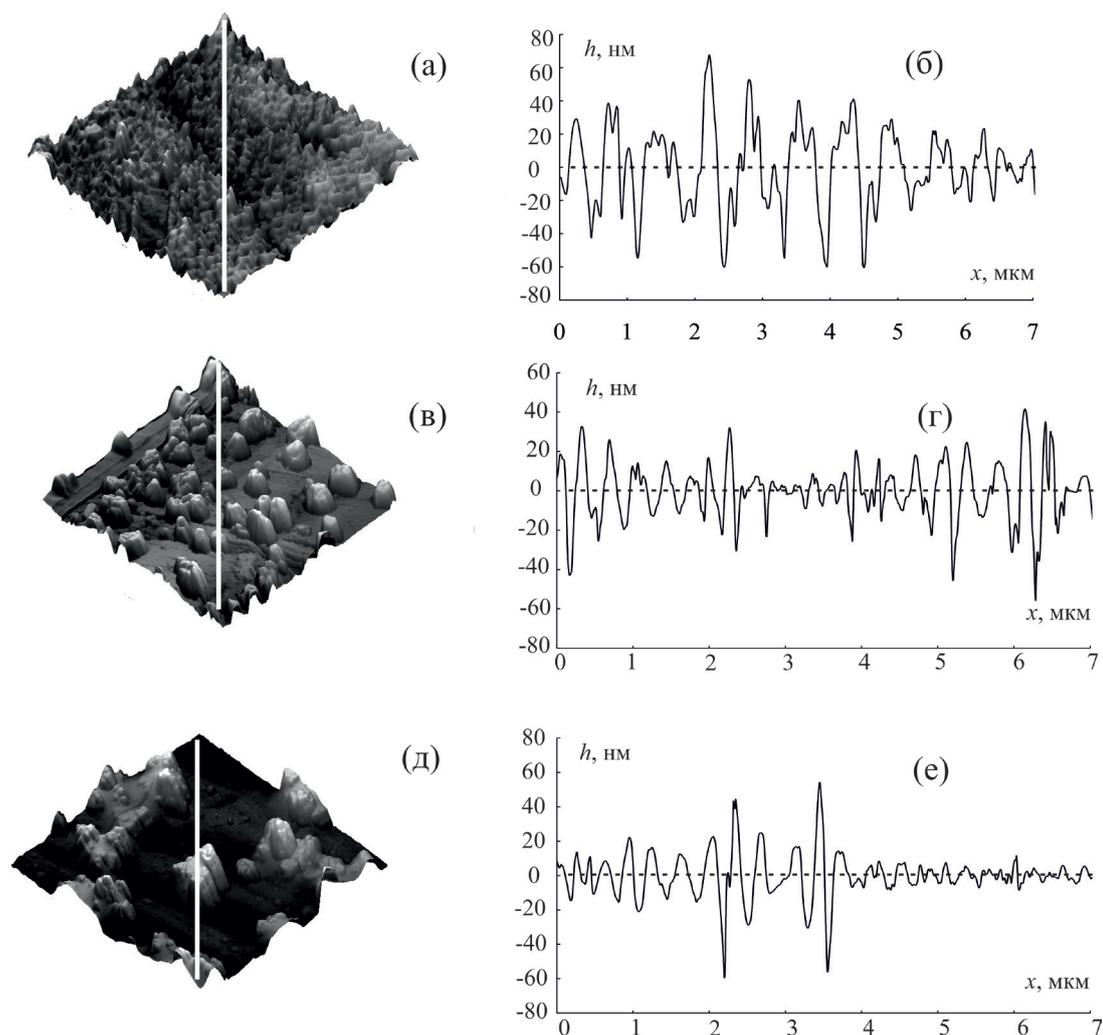


Рис. 3. Трехмерные АСМ-изображения (а, в, д) и профили рельефа (б, г, е) поверхности ($5 \times 5 \text{ мкм}^2$) Ag (а, б), Ag15Zn (в, г) и Ag30Zn (д, е) после анодного формирования оксида Ag(I) (содержание цинка – 30 ат.%).

Численная обработка трехмерных АСМ-изображений (рис. 3 а, в, д) с получением профилей рельефа поверхности (рис. 3 б, г, е) демонстрирует сопоставимые для всех образцов отклонения от средней линии. Отметим присутствие повторяющегося паттерна в форме пиков, четко отражающего наличие отдельных кристаллитов сформированного оксида. Фактор шероховатости остается близким к единице, слабо и несистематично меняясь в зависимости от содержания цинка. Таким образом, можно предположить, что учет f_r не внесет значительных изменений в значения кинетических параметров анодных процессов, полученных на серебре и его сплавах с цинком в щелочной среде.

Дополнительная информация о структурном состоянии поверхности может быть получена из анализа размеров кристаллитов сформированного оксида Ag(I). Функции распределения частиц по размерам (рис. 4) демонстрируют снижение их

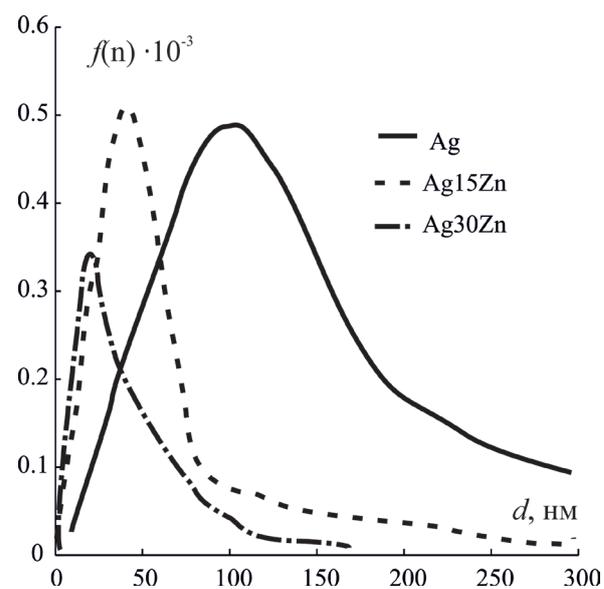


Рис. 4. Распределение по размерам кристаллитов оксидов Ag(I), анодно сформированных на серебре и сплавах, подвергнутых предварительному СР

среднего диаметра d при переходе от серебра к сплавам. На первый взгляд, данное обстоятельство противоречит ситуации, визуальной наблюдаемой на 3D-изображениях (рис. 3 а, в, д). Однако, численная обработка изображений показывает, что крупные кристаллиты состоят из гораздо более мелких зерен. Образование крупных фрагментов растущей фазы приводит к появлению зон исключения роста зародышей в соответствии с теорией нуклеации [24, 25] и, как следствие, меньшей плотности распределения кристаллитов оксида на поверхности. Если на поверхности серебра плотность распределения кристаллитов Ag_2O составляет 12.0 мкм^{-2} , то на сплавах, подвергнутых предварительному СР, эта величина снижается до 7.56 и 5.84 мкм^{-2} (для $Ag_{15}Zn$ и $Ag_{30}Zn$ соответственно). Возможное объяснение полученных фактов – наличие в сплавах дополнительных (в сравнении с чистым серебром) электронных возмущений, вызванных взаимодействием разнородных металлов и приводящих к перераспределению активных центров зародышеобразования по поверхности [26].

ВЫВОДЫ

1. При переходе от серебра к его сплавам с цинком фактор шероховатости f_r полированной

поверхности слегка увеличивается, не превышая значения 1.10.

2. После селективного растворения цинка из Ag, Zn -сплавов шероховатость поверхности возрастает, причем тем значительнее, чем больше исходная концентрация цинка в сплаве; значения f_r составляют 1.13 и 1.38 для сплавов $Ag_{15}Zn$ и $Ag_{30}Zn$ соответственно.

3. Последующий рост оксида $Ag(I)$ приводит к дальнейшему росту фактора шероховатости для сплава $Ag_{15}Zn$, но к некоторому снижению этого значения для сплава $Ag_{30}Zn$. Шероховатость поверхности, покрытой оксидом $Ag(I)$, на всех исследованных образцах остается выше по сравнению с полированной поверхностью.

4. Размеры частиц оксида $Ag(I)$, сформированного на Ag, Zn -сплавах, меньше, чем на серебре. Однако они объединены в более крупные агрегаты, что приводит к меньшей плотности их распределения по поверхности.

Экспериментальные исследования проведены с помощью научно-технической базы ЦКПНО ВГУ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Assaf F. H., Abd El-Rehim S. S., Zaky A. // Brit. Corr. J. 2001. Vol. 36, № 2, pp. 143-150.

Таблица 2.

Параметры шероховатости поверхности серебра и Ag, Zn -сплавов, полученные после различных этапов подготовки образцов

Этап	Образец	Площадь сканирования, мкм^2	R_a , нм	R_q , нм	R_z , нм	$R_{z, \text{max}}$, нм	f_r
1	Ag	1×1	0.72	0.87	4.21	1.96	1.01
		3×3	2.34	3.49	26.2	13.4	1.02
		5×5	6.70	9.50	67.9	28.9	1.01
	$Ag_{15}Zn$	1×1	0.57	0.70	4.52	2.61	1.02
		3×3	1.10	1.50	9.30	4.60	1.03
		5×5	1.80	2.40	16.40	7.10	1.04
	$Ag_{30}Zn$	1×1	0.44	0.60	3.63	1.90	1.10
		3×3	0.78	1.04	8.44	3.49	1.08
		5×5	1.00	1.40	13.0	6.00	1.03
2	$Ag_{15}Zn$	1×1	0.47	0.60	3.52	1.88	1.02
		3×3	1.80	2.80	23.4	12.9	1.08
		5×5	4.10	6.50	69.5	37.5	1.13
	$Ag_{30}Zn$	1×1	3.10	4.00	25.4	14.1	1.69
		3×3	6.10	9.30	80.6	45.1	1.27
		5×5	9.20	14.3	124	73.1	1.38
3	Ag	1×1	4.00	4.90	25.0	13.2	1.85
		3×3	14.2	17.8	96.3	46.5	1.39
		5×5	18.0	22.9	131	66.9	1.20
	$Ag_{15}Zn$	1×1	0.70	1.05	9.32	6.80	1.17
		3×3	7.40	10.7	92.8	37.1	1.31
		5×5	13.8	17.2	109.4	60.2	1.33
	$Ag_{30}Zn$	1×1	0.60	0.77	6.82	4.14	1.07
		3×3	5.10	7.10	64.0	33.7	1.19
		5×5	8.70	13.0	114	62.0	1.20

2. Milosev I., Strehblow H.-H. // J. Electrochem. Soc. 2003. Vol. 150, № 11, pp. B517-B524.
3. Procaccini R., Vazquez M., Cere S. // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54, № 28, pp. 7324-7329.
4. Rylkina M. V., Kuznetsov Yu. I., Kalashnikova M. V., Eremina M. A. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2002. Vol. 38, № 4, pp. 387-393.
5. Муртазин М. М., Елисеев Д. С., Китаева Т. М., Грушевская С. Н., Введенский А. В. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2017, Т. 19, № 1. С. 98-111.
6. Pickering H. W. // J. Electrochem. Soc. 1968. Vol. 115, № 2, pp. 143-147.
7. Saito Y., Kikuchi T. Voltammetry: Theory, Types and Applications. New York, Nova Science Publishers. 2014, 349 p.
8. Козадеров О. А., Введенский А. В. Массоперенос и фазообразование при анодном селективном растворении гомогенных сплавов. Воронеж, Научная книга. 2014, 288 с.
9. Pickering H. W., Wagner C. // J. Electrochem. Soc. 1967. Vol. 114, № 7, pp. 698-706.
10. Forty A. J. // Gold. Bull. 1981. V. 14, № 1, pp. 25-35.
11. Козадеров О. А. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2017, Т. 19, № 1. С. 6-21.
12. Morita S. Noncontact Atomic Force Microscopy. New York, Springer. 2012, p. 440.
13. Haugstad G. Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications. New Jersey, Wiley & Sons. 2012, p. 520.
14. ГОСТ 25142-82. Шероховатость поверхности. Термины и определения. Москва, Государственный комитет СССР по стандартам. 1982, 22 с.
15. Gadelmawla E.S., Koura M.M., Maksoud T.M.A., Elewa I.M., Soliman H.H. // J. Mater. Process. Technol. 2002. Vol. 123, № 1, pp. 133-145.
16. Massalski T. B. Binary alloy phase diagrams. Ohio, American Society for Metals. 1986. Vol. 1, p. 1100.
17. Trasatti S., Petrii O. A. // Pure and Appl. Chem. 1991. Vol. 63, № 5, pp. 711-734.
18. Vasil'eva V. I., Kranina N. A., Malykhin M. D., Akberova E. M., Zhiltsova A. V. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2013. Vol. 7, № 1, pp. 144-153.
19. Dies K. Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik. Berlin, Springer. 1967, p. 858.
20. Ateya B. G., Pickering H. W. // Corr. Sci. 1996. Vol. 38, № 8, pp. 1245-1267.
21. Козадеров О. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18, № 4. С. 444-459.
22. Komura S., Furakawa H. Dynamics of ordering process in condensed matter. New-York, Springer. 1988, p. 574.
23. Clarebrough L. M., Loretto M. H. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1960. Vol. 257, № 1290, pp. 326-337.
24. Plieth W. Electrochemistry for Materials Science. Hungary, Elsevier Science, 2008, p. 420.
25. Staikov G. Electrocrystallization in Nanotechnology. Darmstadt, Wiley. 2007, p. 279.
26. Rodriguez J. A., Kuhn M. // J. Phys Chem. 1996. Vol. 100, pp. 381-389.

*Воронежский государственный университет
Муртазин М. М., аспирант, химический факультет, кафедра физической химии
Тел.: +7 (473) 220-85-38*

Ерина И. В., студент, химический факультет

*Гречкина М. В., ведущий электроник кафедры физики полупроводников и микроэлектроники
Тел.: +7 (473) 220-86-33*

**Грушевская С. Н., к.х.н., доцент, доцент кафедры физической химии
Тел.: +7 (473) 220-85-46
E-mail: sg@chem.vsu.ru*

*Введенский А. В., д.х.н., профессор, заведующий кафедрой физической химии
Тел.: +7(473) 220-85-46*

*Voronezh State University
Murtazin M. M. Post-graduate student, Faculty of Chemistry, Department of Physical Chemistry
Ph.: +7 (473) 220-85-38*

Erina I. V., Student

*Grechkina M. V., Leading Electronics Engineer
Ph.: +7 (473) 220-86-33*

**Grushevskaya S. N., PhD (Chem.), Associate Professor of Physical Chemistry Department
Ph.: +7 (473) 220-85-46
E-mail: sg@chem.vsu.ru*

*Vvedenskii A. V., PhD, DSci, Professor, Chief of Physical Chemistry Department
Ph.: +7(473) 220-85-46*

CHANGES IN SURFACE MORPHOLOGY OF AG, ZN-ALLOYS CAUSED BY ANODIC SELECTIVE DISSOLUTION AND FOLLOWING OXIDE FORMATION

M. M. Murtazin, I. V. Erina, M. V. Grechkina, S. N. Grushevskaya, A. V. Vvedenskii

Voronezh State University

Abstract. In order to establish the kinetic regularities of electrochemical processes it is necessary to know the real surface of reaction zone. The real surface can significantly differ from the geometric one, especially for anode processes on alloys. The method of atomic force microscopy (AFM) makes it possible to observe the changes in the real surface of the electrode.

In this paper the AFM was used to monitor the surface of polycrystalline silver and its homogeneous alloys with zinc (15 and 30 at.% Zn) after the following stages of its processing:

- mechanical polishing of samples;
- subsequent anodic selective dissolution (SD) of alloys in a deoxygenated aqueous solution of 0.01 M HNO_3 + 0.09 M KNO_3 ;
- potentiostatic anodic formation of Ag(I) oxide in a deoxygenated aqueous solution of 0.1 KOH.

A complex of local and integral morphological characteristics of the surface was obtained. It was revealed that the local characteristics of polished surface slightly decrease when passing from silver to alloys. The surface roughness factor f_r , being the one among the integral parameters, varies insignificantly and does not exceed 1.10.

The surface of Ag,Zn-alloys after the dissolution of zinc is characterized by a certain increase in both local and integral morphological parameters. The roughness factor of the Ag15Zn surface after SD is 1.13, whereas for the Ag30Zn surface it reaches 1.38.

The subsequent growth of Ag (I) oxide on the dezincified surface leads to ambiguous consequences. A further increase in f_r was recorded for the surface of the Ag15Zn, however its decrease was observed for Ag30Zn. Nevertheless, both local and integral morphological parameters of a surface coated with an oxide are always higher as compared with similar parameters of a polished surface.

It was shown that the average crystallite size of Ag(I) oxide anodically formed on alloys decreases with increasing of volume concentration of zinc. On the alloys the individual Ag_2O particles are combined into larger aggregates, causing a decrease in the density of their distribution over the surface.

Keywords: silver-zinc alloys, silver oxide, atomic force microscopy, morphology, surface roughness, selective dissolution, anodic oxide formation.

REFERENCE

1. Assaf F. H., Abd El-Rehim S. S., Zaky A., Brit. Corr. J., 2001, vol. 36, no. 2, pp. 143-150. DOI: 10.1179/000705901101501587 Available at: tandfonline.com
2. Milosev I., Strehblow H.-H. J., Electrochem. Soc., 2003, vol. 150, no. 11, pp. B517-B524. DOI: 10.1149/1.1615997. Available at: jes.ecsdl.org
3. Procaccini R., Vazquez M., Cere S., Electrochim. Acta., 2009, vol. 54, no. 28, pp. 7324-7329. DOI: 10.1016/j.electacta.2009.07.058. Available at: sciencedirect.com
4. Rylkina M. V., Kuznetsov Yu. I., Kalashnikova M. V., Eremina M. A., Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2002, vol. 38, no. 4, pp. 387-393. DOI: 10.1023/A:101965720. Available at: link.springer.com
5. Murtazin M. M., Eliseev D. S., Kitaeva T. M., Grushevskaya S. N., Vvedenskii A. V., Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 98-111. DOI: 10.17308/kcmf.2017.19/181. Available at: kcmf.vsu.ru/resources/t_19_1_2017_011.pdf
6. Pickering H. W., J. Electrochem. Soc., 1968, vol. 115, no. 2, pp. 143-147. DOI: 10.1149/1.2411048. Available at: jes.ecsdl.org
7. Saito Y., Kikuchi T. Voltammetry: Theory, Types and Applications. New York, Nova Science Publishers, 2014, p. 349.
8. Kozaderov O. A., Vvedenskii A. V. Massoperenos i fazoobrazovanie pri anodnom selektivnom rastvorenii gomogennykh splavov (Masstransfer and Phase Formation during the Anodic Selective Dissolution of Homogeneous Alloys). Voronezh, Nauchnaya Kniga, 2014, 288 p.
9. Pickering H. W., Wagner C., J. Electrochem. Soc., 1967, vol. 114, no. 7, pp. 698-706. DOI: 10.1149/1.2426709. Available at: jes.ecsdl.org

10. Forty A. J., Gold. Bull., 1981, vol. 14, no. 1, pp. 25-35. DOI: 10.1007/BF03216556. Available at: link.springer.com
11. Kozaderov O. A., Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy, 2017, vol. 19, no. 1, pp. 6-21.
12. Morita S. Noncontact Atomic Force Microscopy. New York, Springer, 2012, p. 440.
13. Haugstad G. Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications. New Jersey, Wiley & Sons, 2012, p. 520.
14. GOST 25142-82. Surface roughness. Terms and definitions. Moscow, USSR state Committee for standards, 1982, 22 p.
15. Gadelmawla E. S., Koura M. M., Maksoud T. M. A., Elewa I. M., Soliman H. H., J. Mater. Process. Technol. 2002, vol. 123, no. 1, pp. 133-145. DOI: 10.1016/S0924-0136(02)00060-2. Available at: sciencedirect.com
16. Massalski T. B. Binary alloy phase diagrams. Ohio, American Society for Metals, 1986, vol. 1, p. 1100.
17. Trasatti S., Petrii O. A., Pure and Appl. Chem., 1991, vol. 63, no. 5, pp. 711-734. DOI: 10.1016/0022-0728(92)80162-W. Available at: sciencedirect.com
18. Vasil'eva V. I., Kranina N. A., Malykhin M. D., Akberova E. M., Zhiltsova A. V., Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2013, vol. 7, no. 1, pp. 144-153. DOI: 10.1134/S102745101. Available at: link.springer.com
19. Dies K. Kupfer und Kupferlegierungen in der Technik. Berlin, Springer, 1967, 858 p.
20. Ateya B. G., Pickering H. W., Corr. Sci., 1996, vol. 38, no. 8, pp. 1245-1267. DOI: 10.1016/0010-938X(96)00015-7. Available at: sciencedirect.com
21. Kozaderov O. A., Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy, 2016, vol. 18, no. 4, pp. 444-459.
22. Komura S., Furakawa H. Dynamics of ordering process in condensed matter. New-York, Springer, 1988, p. 574.
23. Clarebrough L. M., Loretto M. H., Proc. R. Soc. Lond. A., 1960, vol. 257, no. 1290, pp. 326-337. DOI: 10.1098/rspa.1960.0155. Available at: rspa.royalsocietypublishing.org
24. Plieth W. Electrochemistry for Materials Science. Hungary, Elsevier Science, 2008, p. 420.
25. Staikov G. Electrocrystallization in Nanotechnology. Darmstadt, Wiley, 2007, p. 279.
26. Rodriguez J. A., Kuhn M., J. Phys Chem., 1996, vol. 100, pp. 381-389. DOI: 10.1021/jp952249m. Available at: pubs.acs.org