

УДК 669.017:541.13

ЯВЛЕНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМЫХ МЕТАЛЛОВ ЧЕРЕЗ СТАДИЮ ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ

ГИРИН О. Б.¹ *д.т.н., проф.*

¹ кафедра материаловедения, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», пр. Гагарина, 8, 49005, Днепропетровск, Украина, тел. +38 (056) 753-58-29, e-mail: girin@ua.fm, ORCID ID: 0000-0001-7712-2290

Аннотация. *Цель.* Презентация открытого автором неизвестного ранее явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния. *Результаты.* Кратко рассмотрены существующие представления о формировании фаз в металлах при их электроосаждении. Представлена формула научного открытия «Явление фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния» и выдвинута на его основе новая концепция фазообразования электроосаждаемых металлов. Сущность открытого явления состоит в том, что при электрохимическом осаждении металла в водной среде на твердый катод происходит образование сильно переохлажденной металлической жидкости в виде множества жидких кластеров атомов, выделяющихся лавинообразно в различных местах вблизи катода или растущего осадка, и сверхбыстрое ее затвердевание при температуре осаждения в виде кристаллической, аморфной или квазикристаллической фазы. Выявленное явление обусловлено очень быстрым (взрывным) характером выделения металла вследствие цепной реакции электрохимического образования атомов и переходом кластеров атомов либо их объединений из жидкого состояния в более стабильное твердое. Представлены многочисленные экспериментальные факты, доказывающие существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния. *Научная новизна.* Открытое явление вносит коренные изменения в существующие представления о формировании фаз и структуры металлов при их электрохимическом осаждении и закладывает основы создания принципиально новой теории электрокристаллизации. *Практическая значимость.* Установленное явление определяет новые направления получения электропокрытий с улучшенными свойствами и предоставляет научную основу для создания передовых технологий электрохимического синтеза новых типов пленочных материалов, обладающих уникальными свойствами.

Ключевые слова: фазообразование; структура; электроосаждаемый металл; переохлаждение; жидкое состояние

ЯВИЩЕ ФАЗОУТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРООСАДЖУВАНИХ МЕТАЛІВ ЧЕРЕЗ СТАДІЮ ПЕРЕОХОЛОДЖЕНОГО РІДКОГО СТАНУ

ГІРИН О. Б.¹ *д.т.н., проф.*

¹ кафедра матеріалознавства, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпропетровськ, Україна, тел. +38 (056) 753-58-29, e-mail: girin@ua.fm, ORCID ID: 0000-0001-7712-2290

Анотація. *Мета.* Презентація відкритого автором невідомого раніше явища фазоутворення електроосаджуваних металів через стадію переохолодженого рідкого стану. *Результати.* Коротко розглянуті існуючі уявлення щодо формування фаз в металах при їх електроосаженні. Представлена формула наукового відкриття «Явище фазоутворення електроосаджуваних металів через стадію переохолодженого рідкого стану» й висунута на його основі нова концепція фазоутворення електроосаджуваних металів. Сутність відкритого явища міститься у тому, що при електрохімічному осаженні металу у водному середовищі на твердий катод відбувається утворення сильно переохолодженої металеві рідини у вигляді безлічі рідких кластерів атомів, що виділяються лавиноподібно в різних місцях поблизу катода або зростаючого осаду, і надшвидке її затвердіння при температурі осаження у виді кристалічної, аморфної або квазікристалічної фази. Виявлене явище обумовлене дуже швидким (вибуховим) характером виділення металу внаслідок ланцюгової реакції електрохімічного утворення атомів і переходом кластерів атомів або їх об'єднань із рідкого стану в більш стабільний твердий. Представлені численні експериментальні факти, які доводять існування явища фазоутворення електроосаджуваних металів через стадію переохолодженого рідкого стану. *Наукова новизна.* Відкрите явище вносить докорінні зміни в існуючі уявлення щодо формування фаз та структури металів при їх електрохімічному осаженні і закладає підвалини створення принципово нової теорії електрокристалізації. *Практична значимість.* Встановлене явище визначає нові напрямки одержання електропокріттів з покращеними властивостями і надає наукову основу для створення передових технологій електрохімічного синтезу нових типів плівкових матеріалів, що мають унікальні властивості.

Ключові слова: фазоутворення; структура; електроосаджуваний метал; переохолодження; рідкий стан

PHENOMENON OF PHASE FORMATION VIA A SUPERCOOLED LIQUID STATE STAGE IN METALS BEING ELECTRODEPOSITED

GIRIN O. B.¹ *Dr. Sc. (Tech.), Prof.*

¹ Department of Materials Science, Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Ave., 8, 49005, Dnipropetrovsk, Ukraine, tel. +38 (056) 753-58-29, e-mail: girin@ua.fm, ORCID ID: 0000-0001-7712-2290

Annotation. Purpose. Presentation of a previously unknown phenomenon of phase formation via a supercooled liquid state stage in metals being electrodeposited discovered by the author. **Findings.** A brief overview of the existing views of phase formation in metals during their electrodeposition is given. Formula of the scientific discovery entitled “Phenomenon of phase formation via a supercooled liquid state stage in metals being electrodeposited” is presented and new conception of phase formation in metals being electrodeposited on the its basis is offered. The essence of the discovered phenomenon consists in the fact that during the electrochemical deposition of metal in aqueous solution on a solid cathode the appearance of highly supercooled metallic liquid in the form of numerous liquid clusters of atoms, being formed in an avalanche-like manner at different places near the cathode or the growing deposit, and its extremely fast solidification at the deposition temperature in the form of a crystalline, amorphous or quasicrystalline phase occur. The found phenomenon is caused by very fast (explosive) nature of metal precipitation due to the chain reaction of the electrochemical evolution of atoms and transition of atomic clusters from liquid state to the more stable solid one. Numerous experimental findings are presented to prove the existence of the phenomenon of phase formation via a supercooled liquid state stage in metals being electrodeposited. **Originality.** The discovered phenomenon makes fundamental changes in the existing conceptions of phase and structure formation in metals during their electrochemical deposition and lays the foundations for creation of an essentially new electrocrystallization theory. **Practical value.** The found phenomenon determines new directions for the producing of electrocoatings with improved properties and provides a scientific basis for the development of advanced technologies to electrochemical synthesise new types of film materials having unique properties.

Keywords: phase formation; structure; metal being electrodeposited; supercooling; liquid state

Введение

Для получения электроосаждаемых металлов в виде электропокрытий (или гальванопокрытий) с повышенными физическими [18, 25] или механическими [19] свойствами необходимы сведения о их структурном состоянии [28], текстуре [26] либо дефектах строения [29]. Целенаправленное управление структурными характеристиками электропокрытий, влияющими на их свойства, возможно на основе представлений о фазо- и структурообразовании электроосаждаемых металлов.

Поэтому проблема повышения качества металлопродукции путем нанесения электропокрытий с улучшенными свойствами неразрывно связана с изысканиями новых представлений о механизмах и процессах, происходящих при формировании фаз и структуры электроосаждаемых металлов.

Существующие представления о фазообразовании электроосаждаемых металлов

Согласно существующим представлениям, изложенным в современных учебниках по электрохимии или гальванотехнике, фазообразование электроосаждаемого металла происходит путем “встраивания” в его кристаллическую решетку ионов из водного раствора или атомов, образующихся на его поверхности. Различие в существующих концепциях состоит только в том, в каком месте на поверхности растущего осадка происходит разряд иона. Так, согласно концепции, выдвинутой Брандесом (Brandes, 1931), преимущественный разряд иона происходит непосредственно в “месте

роста”, т. е. в месте “встраивания” иона в кристаллическую решетку осадка. По концепции же Лоренца (Lorenz, 1953), преимущественный разряд иона происходит в произвольном месте на поверхности катода (осадка) с последующей поверхностной диффузией атома к “месту роста”.

Вместе с тем ни одна из этих концепций, выдвинутых много десятков лет тому назад, до сих пор не получила удовлетворительного экспериментального доказательства. В самом деле, совершенно отсутствуют ответы на вопросы, каким же образом ион металла, находящийся в жидкой фазе с аморфной структурой одного вещества (водного раствора), непосредственно “встраивается” в твердую фазу с кристаллической структурой другого вещества (электроосаждаемого металла) и какие при этом происходят фазовые и структурные изменения осадка.

Неясно также, в каком агрегатном состоянии находится электроосаждаемый металл, атомы которого диффундируют при комнатной температуре на значительные расстояния к “местам роста”, и каковы должны быть значения энергии активации и коэффициента такой низкотемпературной диффузии.

Несмотря на гипотетичность рассматриваемых концепций, выдвинутых без достаточной экспериментальной проверки, они воспринимаются в настоящее время как неоспоримый научный факт. Кроме того, эти концепции получили теоретическое развитие в современных монографиях [3, 4, 20, 23, 24] и недавних научных обзорах [1, 2, 5, 16, 17, 21, 22, 27, 30] по фазообразованию электроосаждаемых металлов. Специальные разделы по данной тематике в многочисленных учебных пособиях и практических

руководствах также опираются на эти же экспериментально недоказанные концепции.

Следует отметить, что к настоящему времени накопилось много научных фактов, которые трудно удовлетворительно объяснить на базе существующих представлений о фазообразовании электроосаждаемых металлов (например, фазообразование электроосаждаемых полиморфных металлов в виде метастабильных модификаций; формирование промежуточных фаз в металлических электроосаждаемых сплавах; наличие в электроосажденных металлах аномально высокой концентрации вакансий).

Кроме того, нами получены экспериментальные данные (например, увеличение плотности металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации; волнообразное течение поверхностных слоев электроосаждаемых металлов под влиянием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации; образование эвтектик в сплавах двух совместно электроосаждаемых металлов; образование интерметаллидов в результате взаимодействия элементов жидкого металлического катода с легирующим элементом электроосаждаемого сплава, не представляющим собой отдельную фазу), которые противоречат современным воззрениям на формирование фаз металлов при электрохимическом осаждении.

В этой связи имеющиеся представления о фазообразовании электроосаждаемых металлов требуют уточнения и развития на альтернативной платформе, с выдвиганием и реализацией новых идей и подходов.

Цель работы

Цель настоящей работы – презентация открытого автором неизвестного ранее явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния.

Формула научного открытия

На основе обобщения результатов экспериментальных и теоретических исследований автором установлено неизвестное ранее явление фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния [6-15]. Формула этого научного открытия представлена ниже:

Установлено неизвестное ранее явление фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния, заключающееся в том, что при электрохимическом осаждении металла в водной среде на твердый катод происходит образование сильно переохлажденной металлической жидкости в виде множества жидких кластеров атомов, выделяющихся лавинообразно в различных местах вблизи катода или растущего

осадка, и сверхбыстрое ее затвердевание при температуре осаждения в виде кристаллической, аморфной или квазикристаллической фазы, обусловленное очень быстрым (взрывным) характером выделения металла вследствие цепной реакции электрохимического образования атомов и переходом кластеров атомов либо их объединений из жидкого состояния в более стабильное твердое, доказывающееся:

- (1) формированием в процессе электрохимического осаждения металлов дифракционной картины аморфного состояния и изменением ее на дифракционную картину кристаллического состояния без подведения теплоты;

- (2) увеличением плотности металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации, сопровождающимся уменьшением их пористости и снижением интенсивности дифракционных рентгеновских лучей;

- (3) подавлением процесса текстуробразования электроосаждаемых металлов вплоть до полного разупорядочения кристаллических решеток зерен под действием незначительной внешней силы в направлении, противоположном оси текстуры, и усилением этого процесса под действием такой же силы, направленной вдоль оси текстуры;

- (4) измельчением внутрикристаллической структуры и морфологии поверхности металлов, электроосаждаемых в условиях незначительного внешнего силового воздействия перпендикулярно фронту кристаллизации;

- (5) увеличением плотности дислокаций в электроосаждаемых металлах при влиянии внешней силы незначительной величины, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации;

- (6) пластическим деформированием поверхностных слоев электроосаждаемых металлов твердыми частицами, перемещающимися под действием незначительной внешней силы, направленной под углом к фронту кристаллизации;

- (7) наличием отпечатков твердых частиц с изображением их конфигурации и морфологии в местах отслаивания последних от поверхности осадков металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом влиянии под углом к фронту кристаллизации;

- (8) возникновением волнообразных форм в виде ряби, зыби, наплывов или волн на поверхности металлов, электроосаждаемых под действием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации;

- (9) волнообразным течением поверхностных слоев электроосаждаемых металлов под влиянием внешней силы незначительной величины, действующей параллельно фронту кристаллизации, сопровождающимся выгибанием волн механическими препятствиями и возникновением пены на гребнях волн;

- (10) изменением формы осадков электроосаждаемых металлов при незначительном внешнем силовом воздействии параллельно фронту кристаллизации, включающим утолщение края осадка, дальнего в направлении действия силы, его деформацию и удлинение;

- (11) преимущественным развитием осадков электроосаждаемых металлов за краем катода в направлении внешней силы незначительной величины, действующей параллельно фронту кристаллизации;

- (12) формированием анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, уменьшением шероховатости и сглаживанием морфологии их поверхности под действием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации;

- (13) формированием в электроосаждаемых металлах аморфной структуры затвердевшей металлической жидкости при предотвращении процесса кристаллизации;

- (14) образованием в электроосаждаемых металлах высокодефектной кристаллической структуры, отвечающей металлам, закристаллизованным из жидкого состояния с очень большой скоростью;

- (15) фазообразованием электроосаждаемых полиморфных металлов в виде метастабильных модификаций, характерных для металлов, закристаллизованных из жидкого состояния с очень большой скоростью;

- (16) соблюдением определенного ориентационного соотношения между зернами стабильной и метастабильной модификаций электроосаждаемого полиморфного металла, что является характерным для фазовых переходов, происходящих с очень большой скоростью;

- (17) образованием в электроосаждаемых металлах структурного состояния, имеющего все особенности, характерные для металлов, затвердевших из сильно переохлажденной металлической жидкости, и заключающиеся в измельчении субструктуры и зеренной структуры, переходе морфологии поверхности от грубой дендритной к тонкой сферической и переходе структурного состояния от рекристаллизованного к аморфному с увеличением переохлаждения при электроосаждении;

- (18) увеличением текстурирования электроосаждаемых металлов, усилением их структурной неоднородности и повышением дефектности их кристаллической решетки с увеличением переохлаждения при электроосаждении;

- (19) возникновением в слоях электроосаждаемых металлов, прилегающих к катоду, сферолитов и пентагональных квазикристаллов, характерных для металлов, полученных при сверхбыстром затвердевании сильно переохлажденной жидкой металлической фазы;

- (20) формированием электроосаждаемых металлов исключительно в сферолитной форме при предотвращении перехода сферолитной формы роста кристаллов в друзовую с утолщением осадка;

- (21) возникновением в электроосаждаемых металлах пористой структуры, имеющей все особенности, характерные для пористой структуры металлов, затвердевших из жидкого состояния в насыщенной среде водорода, и заключающиеся в идентичности ориентации и формы пор, наличии эффектов коагуляции пор, прекращения роста пор и зарождения новых пор на всем периоде кристаллизации при электроосаждении;

- (22) усилением пористости металла с увеличением насыщения его водородом в процессе электроосаждения;

- (23) кристаллизацией полиморфного электроосаждаемого металла в виде метастабильной модификации, идентичной модификации этого же металла, затвердевшего из жидкого состояния в насыщенной среде водорода;

- (24) образованием интерметаллидов в электроосаждаемых сплавах двух металлов разной валентности;

- (25) формированием карбидов и гидридов в электроосаждаемых переходных металлах, легированных углеродом и водородом соответственно;

- (26) образованием эвтектик в сплавах двух совместно электроосаждаемых металлов;

- (27) протеканием взаимной диффузии атомов электроосаждаемого металла и металлического катода при комнатной температуре;

- (28) возникновением химических соединений на границе раздела между металлическим катодом и электроосаждаемым металлом;

- (29) возрастанием скорости реакции электрохимического восстановления ионов металлов на жидком металлическом катоде по сравнению с твердым одинакового химического состава;

- (30) интенсификацией процесса формирования интерметаллидов на границе раздела между металлическим катодом и электроосаждаемым металлом и возникновением дополнительных интерметаллидов, обогащенных элементами катода, при замене твердого катода на жидкий одинакового химического состава;

- (31) образованием интерметаллидов между легирующим элементом электроосаждаемого сплава, не представляющим собой фазу, и элементами металлического катода и усилением этого процесса с возникновением новых интерметаллидов на основе легирующего элемента, обогащенных элементами катода, при замене твердого катода на жидкий одинакового химического состава”.

Следует при этом отметить два момента. Во-первых, металлическая жидкость, возникающая в микрообъемах электроосаждаемого металла, всегда находится в сильно переохлажденном состоянии. И, во-вторых, металлическая жидкость

электроосаждаемого металла является следствием его высокоэнергетического состояния (а не высокотемпературного, которое является частным случаем высокоэнергетического состояния).

Научная новизна и практическая значимость открытого явления

Открытое явление фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния вносит коренные изменения в существующие представления о формировании фаз и структуры металлов при их электрохимическом осаждении и закладывает основы создания принципиально новой теории электрокристаллизации.

Имеющиеся литературные данные и полученные экспериментальные результаты, противоречащие существующим воззрениям на формирование фаз металлов при электрохимическом осаждении, нашли логическое объяснение на основе новой концепции и положены в основу доказательства существования обнаруженного явления.

Выдвинутая новая концепция фазообразования электроосаждаемых металлов, базирующаяся на промежуточной стадии переохлажденного жидкого состояния, определяет новые направления получения электропокрытий с улучшенными свойствами и предоставляет научную основу для создания передовых технологий электрохимического синтеза новых типов пленочных материалов, обладающих уникальными свойствами.

Так, в работе [11] предложены и реализованы на практике пути получения новых видов тонких текстурно-композиционных, наноструктурно-текстурно-композиционных и аморфно-композиционных электропокрытий, обладающих повышенными антикоррозионными свойствами. Результаты работы [15] открывают возможность получения пленочных изделий в виде тонких электропокрытий с регулируемыми порами, а данные работы [7] – перспективы получения пленочных материалов в виде затвердевшей металлической пены.

На основе использования открытого явления получена реальная возможность создания методом электроосаждения квазикристаллических пленочных материалов [14], суперплотных металлических пленок [10] или супертекстурованных электропокрытий [6]. Используя открытое явление, можно получать электропокрытия как в виде эвтектик, так и в виде интерметаллидов, карбидов, гидридов и других промежуточных фаз [9].

Установленное явление обеспечивает возможность целенаправленно формировать пленочные материалы как с нанокристаллической структурой [11], так и в аморфном состоянии [11] или в сферолитной форме [14], получать покрытия вне поверхности изделия [10], изменять их форму и конфигурацию [8].

Выводы

1. Существующие концепции фазообразования электроосаждаемых металлов, выдвинутые много десятков лет тому назад, до сих пор не получили удовлетворительного экспериментального доказательства. К настоящему времени накопилось много литературных фактов и получены экспериментальные данные, которые противоречат существующим воззрениям на формирование фаз металлов при электрохимическом осаждении.

2. Представлена формула научного открытия «Явление фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния» и выдвинута на его основе новая концепция фазообразования электроосаждаемых металлов. Имеющиеся литературные данные и полученные экспериментальные результаты, противоречащие существующим представлениям о формировании фаз металлов при электрохимическом осаждении, нашли логическое объяснение на основе новой концепции и положены в основу доказательства существования обнаруженного явления.

3. Сущность открытого явления состоит в том, что при электрохимическом осаждении металла в водной среде на твердый катод происходит образование сильно переохлажденной металлической жидкости в виде множества жидких кластеров атомов, выделяющихся лавинообразно в различных местах вблизи катода или растущего осадка, и сверхбыстрое ее затвердевание при температуре осаждения в виде кристаллической, аморфной или квазикристаллической фазы. Выявленное явление обусловлено очень быстрым (взрывным) характером выделения металла вследствие цепной реакции электрохимического образования атомов и переходом кластеров атомов либо их объединений из жидкого состояния в более стабильное твердое. Представлены многочисленные экспериментальные факты, доказывающие существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния.

4. Обсуждены научная новизна и практическая значимость открытого явления. Установленное явление вносит коренные изменения в существующие представления о формировании фаз и структуры металлов при их электрохимическом осаждении и закладывает основы создания принципиально новой теории электрокристаллизации. Открытое явление определяет новые направления получения электропокрытий с улучшенными свойствами и предоставляет научную основу для создания передовых технологий электрохимического синтеза новых типов пленочных материалов, обладающих уникальными свойствами.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Bicelli L. P. A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition / L. P. Bicelli [et al.] // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2008. – Vol. 3. – P. 356-408. – Режим доступа: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol3/3040356.pdf>
2. Budevski E. B. Electrocrystallization nucleation and growth phenomena / E. B. Budevski, G. T. Staikov, W. J. Lorenz // *Electrochimica Acta*. – 2000. – Vol. 45, № 15-16. – P. 2559-2574. – Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600003534>
3. Budevski E. B. Electrochemical phase formation and growth: an introduction to the initial stages of metal deposition / E. B. Budevski, G. T. Staikov, W. J. Lorenz. – Weinheim : WILEY-VCH, 2008. – 408 p. – Режим доступа: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527614936>
4. Gamburg Yu. D. Theory and practice of metal electrodeposition / Yu. D. Gamburg, G. Zangari. – New York : Springer Science, 2011. – 378 p. – Режим доступа: <http://www.springer.com/us/book/9781441996688>
5. Gileadi E. Problems in interfacial electrochemistry that have been swept under the carpet / E. Gileadi // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2011. – Vol. 15. – P. 1359-1371. – Режим доступа: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-011-1344-5>
6. Girin O. B. Crystallographic texture formation in metals being electrodeposited at the external force influence / O. B. Girin // *American Journal of Materials Science*. – 2014. – Vol. 4, № 3. – P. 150-158. – Режим доступа: <http://article.sapub.org/10.5923.j.materials.20140403.06.html>
7. Girin O. B. Dynamic behavior of gas nano-sized bubbles in liquid phase of the metal being electrodeposited / O. B. Girin, I. M. Kuzyayev // *Journal of Nano-and Electronic Physics*. – 2016. – Vol. 8, № 1. – P. 01034-1 - 01034-6. – Реж. дост.: http://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2016/1/articles/jnep_2016_V8_01034.pdf
8. Girin O. B. Features of structure of electrodeposited metals resulting from exposure to external force parallel, normal or inclined to the crystallization front / O. B. Girin // *Advances in Materials*. – 2015. – Vol. 4, № 3-1. – P. 1-14. – Реж. доступа: <http://article.sciencepublishinggroup.com/html/10.11648.j.am.s.2015040301.11.html>
9. Girin O. B. Phase and structure formation of metallic materials electrodeposited via a liquid state stage: new experimental proof / O. B. Girin // *Defect and Diffusion Forum*. – 2010. – Vol. 303-304. – P. 99-105. – Режим доступа: <http://www.scientific.net/DDF.303-304.99>
10. Girin O. B. Phase formation through a stage of liquid state in metallic materials being electrodeposited: recent experimental proofs / O. B. Girin // *International Journal of Material Science*. – 2012. – Vol. 2, № 4. – P. 108-118. – Режим доступа: <http://www.ij-ms.org/paperInfo.aspx?ID=4996>
11. Girin O. B. Phase transformations in the metallic materials being electrodeposited and their application for the development of advanced technologies for anticorrosive protection of canned-food steel sheet / O. B. Girin // *Materials Science Forum*. – 2007. – Vol. 561-565. – P. 2369-2372. – Режим доступа: <http://www.scientific.net/MSF.561-565.2369>
12. Girin O. B. Phenomenon of precipitation of metal being electrodeposited, occurring via formation of an undercooled liquid metal phase and its subsequent solidification. Part 1. Experimental detection and theoretical grounding / O. B. Girin // *Materials Development and Processing* / eds. J. V. Wood, L. Schultz, D. M. Herlach. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH. – 2000. – Vol. 8. – P. 183-188. – Режим доступа: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527607277.ch30/summary>
13. Girin O. B. Phenomenon of precipitation of metal being electrodeposited, occurring via formation of an undercooled liquid metal phase and its subsequent solidification. Part 2. Experimental verification / O. B. Girin // *Materials Development and Processing* / eds. J. V. Wood, L. Schultz, D. M. Herlach. – Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH. – 2000. – Vol. 8. – P. 189-194. – Режим доступа: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527607277.ch31/summary>
14. Girin O. B. Structural features of electrodeposited metals as a result of ultra-rapid solidification of a highly supercooled liquid metal phase / O. B. Girin // *Advances in Materials*. – 2015. – Vol. 4, № 3-1. – P. 33-40. – Режим доступа: <http://article.sciencepublishinggroup.com/html/10.11648.j.am.s.2015040301.15.html>
15. Girin O. B. Structure features of metals obtained by electrochemical deposition and by solidification from liquid state in saturated hydrogen environment / O. B. Girin // *Chemical and Materials Engineering*. – 2014. – Vol. 2, № 5. – P. 119-126. – Режим доступа: <http://www.hrpub.org/download/20140701/CME3-15502435.pdf>
16. Hyde M. E. A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth / M. E. Hyde, R. G. Compton // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 549. – P. 1-12. – Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002207280300250X>
17. Isaev V. A. Galvanostatic phase formation / V. A. Isaev, O. V. Grishenkova // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2014. – Vol. 18, № 9. – P. 2383-2386. – Режим доступа: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-014-2489-9>
18. Liang D. Electrochemical deposition of Fe-Pt magnetic alloy films with large magnetic anisotropy / D. Liang, G. Zangari // *ECS Transactions*. – 2013. – Vol. 50, № 10. – P. 35-47. – Режим доступа: <http://ecst.ecsdl.org/content/50/10/35.full.pdf+html>

19. Matsui I. Strategy for electrodeposition of highly ductile bulk nanocrystalline metals with a face-centered cubic structure / I. Matsui [et al.] // *Materials Transactions*. – 2014. – Vol. 55, № 12. – P. 1859-1866. – Режим доступа: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/55/12/55_M2014268/_pdf
20. Milchev A. Electrocrystallization. Fundamentals of nucleation and growth / A. Milchev. – New York : Kluwer Academic Publishers, 2002. – 265 p. – Режим доступа: <http://www.springer.com/in/book/9781402070907>
21. Milchev A. Electrocrystallization: Nucleation and growth of nano-clusters on solid surfaces / A. Milchev // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2008. – Vol. 44, № 6. – P. 619-648. – Режим доступа: <http://link.springer.com/article/10.1134%2FS1023193508060025>
22. Milchev A. Nucleation phenomena in electrochemical systems: kinetic models / A. Milchev // *ChemTexts*. – 2016. – Vol. 2, № 4. – P. 1-9. – Режим доступа: <http://link.springer.com/article/10.1007/s40828-015-0021-1>
23. Paunovic M. Fundamentals of electrochemical deposition / M. Paunovic, M. Schlesinger. – 2nd ed. – Hoboken : WILEY-INTERSCIENCE, 2006. – 375 p. – Режим доступа: <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471712213.html>
24. Plieth W. Electrochemistry for materials science / W. Plieth. – Amsterdam : Elsevier B. V., 2008. – 410 p. – Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444527929>
25. Sakita A. M. P. Influence of current density on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited Co-rich CoNiW alloys / A. M. P. Sakita [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2013. – Vol. 141, № 1. – P. 576-581. – Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058413004483>
26. Song J.-M. Texture and temperature dependence on the mechanical characteristics of copper electrodeposits / J.-M. Song [et al.] // *Materials Science and Engineering: A*. – 2013. – Vol. 559. – P. 655-664. – Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509312013184>
27. Torrent-Burgues J. Electrochemical nucleation: comparison test of classical and atomistic nucleation models / J. Torrent-Burgues // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2013. – Vol. 17, № 2. – P. 373-378. – Режим доступа: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-012-1872-7>
28. Valov I. Nucleation and growth phenomena in nanosized electrochemical systems for resistive switching memories / I. Valov, G. Staikov // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2013. – Vol. 17, № 2, pp. 365-371. – Режим доступа: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-012-1890-5>
29. Xiao F. Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures / F. Xiao [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2008. – Vol. 53, № 28. – P. 8103-8117. – Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468608007767>
30. Zangari G. Electrodeposition of alloys and compounds in the era of microelectronics and energy conversion technology / G. Zangari // *Coatings*. – 2015. – Vol. 5, № 2. – P. 195-218. – Режим доступа: <http://www.mdpi.com/2079-6412/5/2/195>

REFERENCES

1. Bicelli L.P., Bozzini B., Mele C. and D'Urzo L. *A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition*. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008, vol. 3, pp. 356-408. Available at: <http://www.electrochemsci.org/papers/vol3/3040356.pdf>
2. Budevski E.B., Staikov G.T. and Lorenz W.J. *Electrocrystallization nucleation and growth phenomena*. *Electrochim. Acta*. 2000, vol. 45, no. 15-16, pp. 2559-2574. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468600003534>
3. Budevski E.B., Staikov G.T. and Lorenz W.J. *Electrochemical phase formation and growth: an introduction to the initial stages of metal deposition*. Weinheim: WILEY-VCH, 2008, 408 p. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527614936>
4. Gamburg Yu.D. and Zangari G. *Theory and practice of metal electrodeposition*. New York: Springer Science, 2011, 378 p. Available at: <http://www.springer.com/us/book/9781441996688>
5. Gileadi E. *Problems in interfacial electrochemistry that have been swept under the carpet*. *J. Solid State Electrochem.* 2011, vol. 15, pp. 1359-1371. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-011-1344-5>
6. Girin O.B. *Crystallographic texture formation in metals being electrodeposited at the external force influence*. *Am. J. Mater. Sci.* 2014, vol. 4, no. 3, pp. 150-158. Available at: <http://article.sapub.org/10.5923.j.materials.20140403.06.html>
7. Girin O.B. and Kuzyayev I.M. *Dynamic behavior of gas nano-sized bubbles in liquid phase of the metal being electrodeposited*. *J. Nano-Electron. Phys.* 2016, vol. 8, no. 1, pp. 01034-1 - 01034-6. Available at: http://jnep.sumdu.edu.ua/download/numbers/2016/1/articles/jnep_2016_V8_01034.pdf
8. Girin O.B. *Features of structure of electrodeposited metals resulting from exposure to external force parallel, normal or inclined to the crystallization front*. *Advances in Materials*. 2015, vol. 4, no. 3-1, pp. 1-14. Available at: <http://article.sciencepublishinggroup.com/html/10.11648.j.am.s.2015040301.11.html>
9. Girin O.B. *Phase and structure formation of metallic materials electrodeposited via a liquid state stage: new experimental proof*. *Defect Diffus. Forum*. 2010, vol. 303-304, pp. 99-105. Available at: <http://www.scientific.net/DDF.303-304.99>

10. Girin O.B. *Phase formation through a stage of liquid state in metallic materials being electrodeposited: recent experimental proofs*. *Int. J. Mater. Sci.* 2012, vol. 2, no. 4, pp. 108-118. Available at: <http://www.ijms.org/paperInfo.aspx?ID=4996>
11. Girin O.B. *Phase transformations in the metallic materials being electrodeposited and their application for the development of advanced technologies for anticorrosive protection of canned-food steel sheet*. *Mater. Sci. Forum.* 2007, vol. 561-565, pp. 2369-2372. Available at: <http://www.scientific.net/MSF.561-565.2369>
12. Girin O.B. *Phenomenon of precipitation of metal being electrodeposited, occurring via formation of an undercooled liquid metal phase and its subsequent solidification. Part 1. Experimental detection and theoretical grounding*. In *Materials Development and Processing* (eds J.V. Wood, L. Schultz and D.M. Herlach). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000, vol. 8, pp. 183-188. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527607277.ch30/summary>
13. Girin O.B. *Phenomenon of precipitation of metal being electrodeposited, occurring via formation of an undercooled liquid metal phase and its subsequent solidification. Part 2. Experimental verification*. In *Materials Development and Processing* (eds J.V. Wood, L. Schultz and D.M. Herlach). Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH, 2000, vol. 8, pp. 189-194. Available at: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/3527607277.ch31/summary>
14. Girin O.B. *Structural features of electrodeposited metals as a result of ultra-rapid solidification of a highly supercooled liquid metal phase*. *Advances in Materials*. 2015, vol. 4, no. 3-1, pp. 33-40. Available at: <http://article.sciencepublishinggroup.com/html/10.11648.j.am.s.2015040301.15.html>
15. Girin O.B. *Structure features of metals obtained by electrochemical deposition and by solidification from liquid state in saturated hydrogen environment*. *Chem. Mater. Eng.* 2014, vol. 2, no. 5, pp. 119-126. Available at: <http://www.hrpub.org/download/20140701/CME3-15502435.pdf>
16. Hyde M.E. and Compton R.G. *A review of the analysis of multiple nucleation with diffusion controlled growth*. *J. Electroanal. Chem.* 2003, vol. 549, pp. 1-12. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002207280300250X>
17. Isaev V.A. and Grishenkova O.V. *Galvanostatic phase formation*. *J. Solid State Electrochem.* 2014, vol. 18, no. 9, pp. 2383-2386. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-014-2489-9>
18. Liang D. and Zangari G. *Electrochemical deposition of Fe-Pt magnetic alloy films with large magnetic anisotropy*. *ECS Trans.* 2013, vol. 50, no. 10, pp. 35-47. Available at: <http://ecst.ecsdl.org/content/50/10/35.full.pdf+html>
19. Matsui I., Takigawa Y., Yokoe D., Kato T., Uesugi T. and Higashi K. *Strategy for electrodeposition of highly ductile bulk nanocrystalline metals with a face-centered cubic structure*. *Mater. Trans.* 2014, vol. 55, no. 12, pp. 1859-1866. Available at: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/55/12/55_M2014268/_pdf
20. Milchev A. *Electrocrystallization. Fundamentals of nucleation and growth*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002, 265 p. Available at: <http://www.springer.com/in/book/9781402070907>
21. Milchev A. *Electrocrystallization: Nucleation and growth of nano-clusters on solid surfaces*. *Russ. J. Electrochem.* 2008, vol. 44, no. 6, pp. 619-648. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1134%2FS1023193508060025>
22. Milchev A. *Nucleation phenomena in electrochemical systems: kinetic models*. *ChemTexts*. 2016, vol. 2, no. 4, pp. 1-9. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1007/s40828-015-0021-1>
23. Paunovic M. and Schlesinger M. *Fundamentals of electrochemical deposition*. 2nd ed. Hoboken: WILEY-INTERSCIENCE, 2006, 375 p. Available at: <http://eu.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-0471712213.html>
24. Plieth W. *Electrochemistry for materials science*. Amsterdam: Elsevier B. V., 2008, 410 p. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444527929>
25. Sakita A.M.P., Passamani E.C., Kumar H., Cornejo D.R., Fugivara C.S., Noce R.D. and Benedetti A.V. *Influence of current density on crystalline structure and magnetic properties of electrodeposited Co-rich CoNiW alloys*. *Mater. Chem. Phys.* 2013, vol. 141, no. 1, pp. 576-581. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058413004483>
26. Song J.-M., Wang D.-S., Yeh C.-H., Lu W.-C., Tsou Y.-S. and Lin S.-C. *Texture and temperature dependence on the mechanical characteristics of copper electrodeposits*. *Mater. Sci. Eng., A* 2013, vol. 559, pp. 655-664. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921509312013184>
27. Torrent-Burgues J. *Electrochemical nucleation: comparison test of classical and atomistic nucleation models*. *J. Solid State Electrochem.* 2013, vol. 17, no. 2, pp. 373-378. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-012-1872-7>
28. Valov I. and Staikov G. *Nucleation and growth phenomena in nanosized electrochemical systems for resistive switching memories*. *J. Solid State Electrochem.* 2013, vol. 17, no. 2, pp. 365-371. Available at: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10008-012-1890-5>
29. Xiao F., Hangarter C., Yoo B., Rheem Y., Lee K.H. and Myung N.V. *Recent progress in electrodeposition of thermoelectric thin films and nanostructures*. *Electrochim. Acta*. 2008, vol. 53, no. 28, pp. 8103-8117. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468608007767>
30. Zangari G. *Electrodeposition of alloys and compounds in the era of microelectronics and energy conversion technology*. *Coatings*. 2015, vol. 5, no. 2, pp. 195-218. Available at: <http://www.mdpi.com/2079-6412/5/2/195>

Стаття рекомендована до публікації д-ром. техн. наук, проф. Б.В. Виноградовим (Україна), д-ром. техн. наук, проф. І.М. Кузяєвим (Україна)