

УДК 669.017:541.13

АНАЛИЗ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРЫ ЦИНКОВЫХ ЭЛЕКТРОПОКРЫТИЙ, ПОДВЕРГНУТЫХ НЕЗНАЧИТЕЛЬНОМУ СИЛОВОМУ ВОЗДЕЙСТВИЮ В ПРОЦЕССЕ ИХ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ

ГИРИН О. Б.^{1*}, *д.т.н., проф.*,
ЖДАНОВ С. И.², *асп.*

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

² кафедра материаловедения, Государственное высшее учебное заведение «Украинский государственный химико-технологический университет», пр. Гагарина, 8, 49005, Днепр, Украина, тел. +38 (056) 753-58-29, e-mail: zhdanov9224@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-7918-4054

Аннотация. *Цель.* Экспериментально проверить существование явления электрохимического фазообразования металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния. Проверку выполнить на основании анализа особенностей структуры, общих для цинковых покрытий, подвергнутых незначительному физическому или механическому силовому воздействию в процессе их электрохимического фазообразования. *Методика.* Исследования выполнены на образцах цинка, электроосажденных при физическом воздействии центробежной силой и при механическом воздействии силой трения. Силовое воздействие незначительной величины осуществляли параллельно фронту кристаллизации. Использовали методы растровой электронной микроскопии и профилометрии. *Результаты.* Установлены и проанализированы общие структурные особенности цинковых электропокрытий, проявляющиеся при незначительном силовом воздействии на электроосаждаемый цинк независимо от природы силового воздействия. Эти особенности заключаются в сглаживании морфологии поверхности покрытий и уменьшении их шероховатости при незначительном силовом воздействии параллельно фронту кристаллизации. *Научная новизна.* Полученные экспериментальные результаты доказывают существование явления электрохимического фазообразования металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния. *Практическая значимость.* Установленные данные являются основой для получения цинковых электропокрытий с улучшенными свойствами.

Ключевые слова: электрохимическое фазообразование; цинк; структура; силовое воздействие; жидкое состояние

АНАЛІЗ ОСОБЛИВОСТЕЙ СТРУКТУРИ ЦИНКОВИХ ЕЛЕКТРОПОКРИТТІВ, ЩО ПІДДАНІ НЕЗНАЧНОМУ СИЛОВОМУ ВПЛИВУ В ПРОЦЕСІ ЇХ ФАЗОУТВОРЕННЯ

ГІРИН О. Б.^{1*}, *д.т.н., проф.*,
ЖДАНОВ С. І.², *асп.*

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

² кафедра матеріалознавства, Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет», пр. Гагаріна, 8, 49005, Дніпро, Україна, тел. +38 (056) 753-58-29, e-mail: zhdanov9224@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-7918-4054

Анотація. *Мета.* Експериментально перевірити існування явища електрохімічного фазоутворення металів через стадію переохолодженого рідкого стану. Перевірку виконати на основі аналізу особливостей структури, загальних для цинкових покриттів, що піддані незначному фізичному чи механічному силовому впливу в процесі їх електрохімічного фазоутворення. *Методика.* Дослідження виконані на зразках цинку, електроосаджених при фізичному впливі відцентровою силою та при механічному впливі силою тертя. Силовий вплив незначної величини здійснювали паралельно фронту кристалізації. Використовували методи растрової електронної мікроскопії та профилометрії. *Результати.* Встановлено та проаналізовано загальні структурні особливості цинкових електропокріттів, що проявляються при незначному силовому впливі на електроосаджуваний цинк незалежно від природи силового впливу. Ці особливості полягають у згладжуванні морфології поверхні покриттів і у зменшенні їх шорсткості при незначному силовому впливі паралельно фронту кристалізації. *Наукова новизна.* Одержані експериментальні результати доводять існування явища електрохімічного фазоутворення металів через стадію переохолодженого рідкого стану. *Практична значимість.* Встановлені дані є основою для одержання цинкових електропокріттів з покращеними властивостями.

Ключові слова: електрохімічне фазоутворення; цинк; структура; силовий вплив; рідкий стан

ANALYSIS OF THE STRUCTURAL FEATURES IN ZINC ELECTROCOATINGS EXPOSED TO A MINOR FORCE INFLUENCE DURING THEIR PHASE FORMATION

GIRIN O. B.^{1*}, *Dr. Sc. (Tech.), Prof.*,
ZHDANOV S. I.², *Grad.*

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

² Department of Materials Science, Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin Ave., 8, 49005, Dnipro, Ukraine, tel. +38 (056) 753-58-29, e-mail: zhdanov9224@gmail.com, ORCID ID: 0000-0002-7918-4054

Annotation. Purpose. Experimentally verify the existence of the phenomenon of electrochemical phase formation in metals via a supercooled liquid state stage. Verification carry out on the basis analysis of structure features which were the general for zinc coatings exposed to a minor physical or mechanical force influence during their electrochemical phase formation **Methodology.** The investigations were performed on samples of zinc electrodeposited under physical influence by a centrifugal force and under mechanical influence by a friction force. The methods of scanning electron microscopy and profilometry were used. **Findings.** The general structural features of zinc electrocoatings which are shown during a minor force influence on the zinc being electrodeposited independently of the nature of force influence are established and analyzed. These features consist in smoothing out of the coatings surface morphology and reduction in their roughness arising from an exposure to a minor force influence parallel to the crystallization front. **Originality.** The obtained experimental results prove the existence of the phenomenon of electrochemical phase formation in metals via a supercooled liquid state stage. **Practical value.** The established data are the basis for producing zinc electrocoatings with improved properties.

Keywords: electrochemical phase formation; zinc; structure; force influence; liquid state

Введение

Недавно было установлено неизвестное ранее явление электрохимического фазообразования металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния [2-4]. Суть этого 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 [4].

Установленное 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 [4].

Цель

Цель работы состояла в экспериментальной проверке существования установленного явления на основании анализа особенностей структуры, общих для цинковых покрытий, подвергнутых незначительному физическому или механическому силовому воздействию в процессе их электрохимического фазообразования.

Гипотеза

Гипотеза работы заключалась в том, что принципиальная разница между твердым и жидким состояниями металла состоит в разной его

способности изменять свою форму и структуру при внешнем силовом воздействии сравнительно небольшой величины. Так, если для формоизменения твердого металла совершенно недостаточно влияния внешней силы небольшой величины и необходимо значительное силовое воздействие (например,ковка, штамповка или прокатка), то изменение формы этого же металла в жидком состоянии требует сравнительно небольшого усилия.

Кроме того, влияние незначительной силы на металл в твердом состоянии не вызывает таких существенных изменений в его структуре, какие присущи металлу, затвердевающему из жидкого состояния и испытывающему при этом такое же силовое воздействие.

Если электрохимическое фазообразование металла действительно происходит через стадию жидкого состояния, то при незначительном влиянии внешней силы на формирующееся электропокрытие следует ожидать проявления структурных особенностей, характерных для твердеющей металлической жидкости под силовым воздействием.

Именно особенности структуры металла, электроосажденного при влиянии незначительной внешней силы, являющиеся характерными для затвердевшей под силовым воздействием металлической жидкости, будут служить платформой постановки экспериментов для проверки существования обсуждаемого явления.

Идея

Известно, что главное различие твердого и жидкого состояний металла заключается в величине текучести. Величина текучести, выраженная в виде

вязкости, отличается между твердым и жидким состояниями металла в 10^{20} раз.

Поэтому, если электрохимическое фазообразование металла проходит стадию жидкого состояния, то следует ожидать изменений как в морфологии, так и шероховатости поверхности покрытия при незначительном внешнем силовом воздействии параллельно фронту кристаллизации. Действительно, вследствие текучести металлической жидкости, которая постоянно обновляется в микроучастках вблизи поверхности электроосаждаемого металла и одновременно испытывает внешнее силовое воздействие, должны проявиться следующие особенности структуры покрытия. Во-первых, морфология поверхности сформированного покрытия должна быть более сглаженной. И, во-вторых, поверхность такого покрытия должна иметь меньшую шероховатость по сравнению с покрытием, электроосажденным в обычных условиях.

Причем вышеуказанные структурные особенности сформированного покрытия не должны зависеть от природы силового воздействия на электроосаждаемый металл, т.е. физическое либо механическое воздействие на электроосаждаемый металл должно сопровождаться принципиально идентичными изменениями его структуры.

Предполагаемые эффекты сглаживания морфологии поверхности и уменьшения шероховатости металла, подвергнутого в процессе его электрохимического фазообразования физическому или механическому воздействию незначительной величины параллельно фронту кристаллизации, будут служить доказательствами существования рассматриваемого явления.

Материал и методика

В качестве модельного металла выбрали цинк, поскольку цинковые электропокрытия являются наиболее используемыми электрохимическими покрытиями в промышленности. Покрытия осаждали в промышленном электролите состава $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – (450...500) г/л и $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – 30 г/л при температуре 20°C и плотностях тока 8,0 и 50,0 А/дм².

Физическое воздействие на электроосаждаемый цинк осуществляли с помощью центробежной силы, а механическое воздействие – с использованием силы трения. Силовое воздействие незначительной величины (создающее напряжение в покрытии до 1% от предела текучести цинка) направляли параллельно фронту кристаллизации.

Для физического воздействия центробежной силой на электроосаждаемый цинк использовали установку, в которой перегрузку kg изменяли от 1 до 1256g (что соответствовало числу оборотов ротора центрифуги в минуту от 0 до 3000 об/мин) [2].

Конструктивные особенности электрохимических ячеек полностью исключили возможность движения электролита относительно катода в процессе электроосаждения цинка. При работе центрифуги

ячейки вращалась вместе с ротором, находясь в горизонтальном положении. Катод закрепляли на стенке ячейки параллельно ее оси, поэтому при вращении ячейки катод располагался параллельно радиусу ротора. Так как центробежная сила при вращении всегда направлена по радиусу ротора от центра окружности, то при таком расположении катода обеспечивалось внешнее силовое воздействие на электроосаждаемый цинк параллельно фронту кристаллизации.

В следующей серии экспериментов электрохимические цинковые покрытия наносили на внутреннюю поверхность стальных труб без механического воздействия (т.е. при обычном оцинковании) и при незначительном механическом воздействии трением на формирующееся покрытие (4,8 кПа) в двух взаимно перпендикулярных направлениях (вдоль и поперек оси трубы).

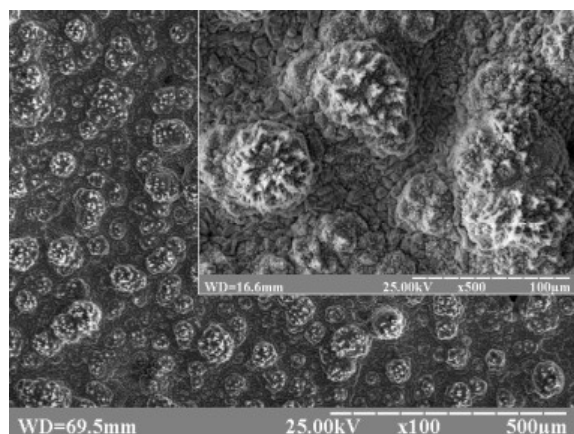
Морфологию поверхности цинковых электропокрытий изучали с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ-106И, работающего в режиме получения изображения во вторичных электронах. Исследование шероховатости покрытий выполняли с применением прибора Профилограф-профилометр 252 путем определения величины R_a и построения профилограмм (горизонтальное увеличение составляло $\times 50$ и $\times 10$, вертикальное – $\times 200$ и $\times 100$).

Результаты

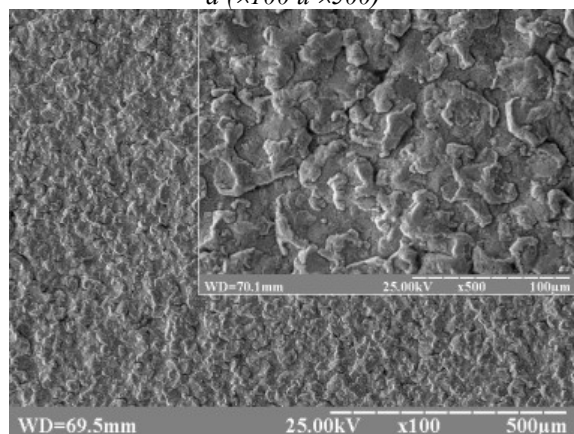
В результате выполненных исследований установили, что особенностью цинковых покрытий, электроосажденных при отсутствии физического воздействия (т.е. при $k = 1$), явилась неоднородность их морфологии поверхности. Так, центральная область покрытия состояла из глобулярных образований, имеющих разветвленную лепестково-дендритную морфологию (рис. 1 а). В отличие от центральной периферийная область покрытия имела более дисперсную морфологию.

Морфология поверхности такого же покрытия, электроосажденного в условиях влияния незначительной центробежной силы параллельно фронту кристаллизации, характеризовалась сглаженными формами, имеющими более пологие края (рис. 1 б). Отличительным признаком цинковых покрытий, электроосажденных при таком влиянии центробежной силы, явилась однородность морфологии поверхности по всей их площади.

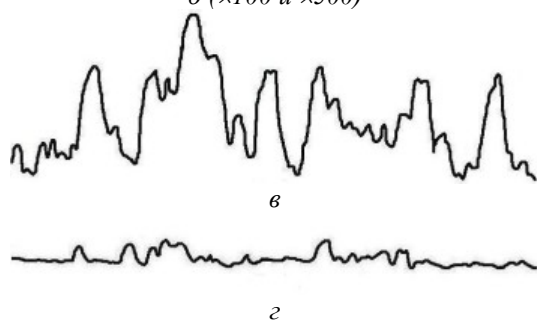
Сравнение профилограмм полученных покрытий (рис. 1 в, г) показало, что незначительное физическое воздействие центробежной силой в процессе электрохимического фазообразования цинка приводило к существенному уменьшению шероховатости покрытий. Так, если среднее значение величины R_a центральной области покрытия, полученного при обычных условиях, составляло 3,75 мкм, то значение аналогичной величины покрытия, осажденного при силовом воздействии, составляло всего 0,58 мкм, т.е. в шесть раз меньше.



a ($\times 100$ и $\times 500$)



б ($\times 100$ и $\times 500$)



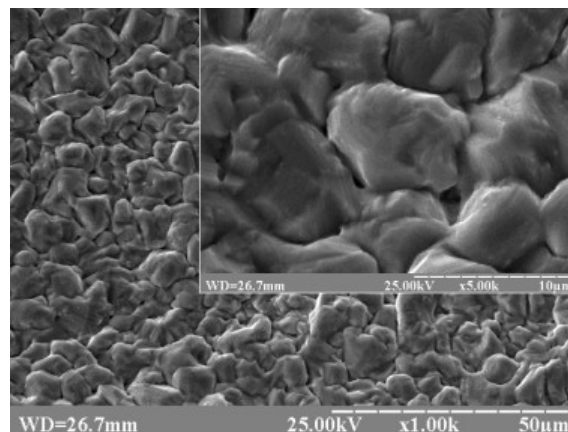
с

д

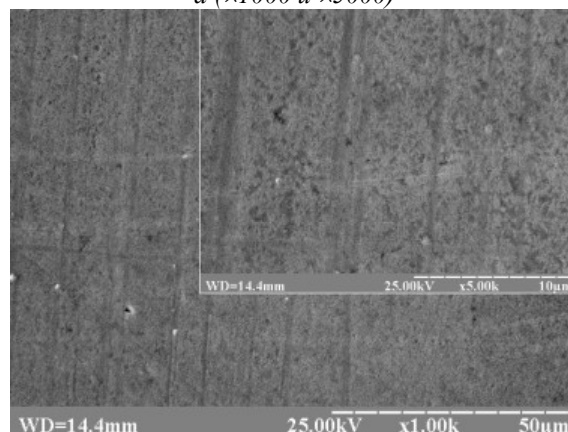
Рис. 1. Растровые электронно-микроскопические изображения (а, б) и профилограммы (в, г) цинковых электропокрытий, полученных на стальных листах при температуре 20 °С и плотности тока 8,0 А/дм²: а, в – без физического воздействия; б, г – при физическом воздействии / SEM images (a, b) and profilograms (c, d) of zinc electrocoatings obtained on steel sheets at temperature of 20 °С and current density of 8.0 А/дм²: а, с – without physical influence; б, д – under physical influence

Как следует из данных морфологии поверхности и шероховатости цинковых покрытий, полученных на внутренней поверхности труб (рис. 2), механическое воздействие незначительной величины на цинковое покрытие в процессе его образования приводило к сглаживанию рельефа и, следовательно, к снижению шероховатости. Так, если при электроосаждении цинка на внутреннюю поверхность труб без механического воздействия морфология покрытий характеризовалась ячеисто-глобулярным строением (рис. 2 а), то механическое

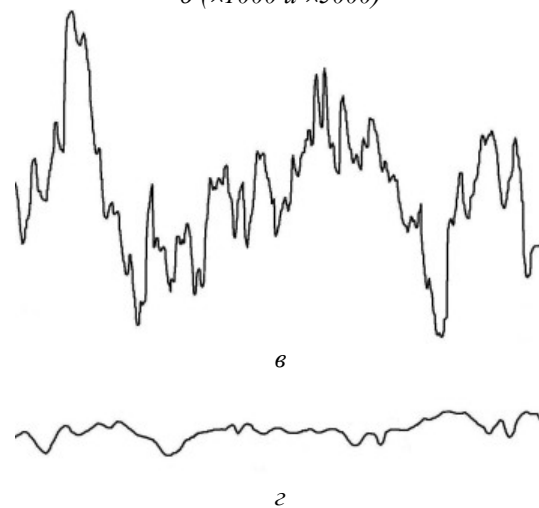
воздействие трением в процессе электроосаждения цинка сопровождалось образованием сглаженных форм (рис. 2 б).



a ($\times 1000$ и $\times 5000$)



б ($\times 1000$ и $\times 5000$)



с

д

Рис. 2. Растровые электронно-микроскопические изображения (а, б) и профилограммы (в, г) цинковых электропокрытий, полученных на стальных трубах при температуре 20 °С и плотности тока 50,0 А/дм²: а, в – без механического воздействия; б, г – при механическом воздействии / SEM images (a, b) and profilograms (c, d) of zinc electrocoatings obtained on steel pipes at temperature of 20 °С and current density of 50.0 А/дм²: а, с – without mechanical influence; б, д – under mechanical influence

Соответственно этому шероховатость покрытий значительно снижалась, о чем свидетельствовали представленные профилограммы (рис. 2 в, з) и уменьшение средней величины параметра шероховатости R_a в шесть раз (с 4,93 до 0,77 мкм).

Обсуждение

Наблюдаемые структурные особенности цинковых покрытий можно объяснить на основании выдвинутой концепции электрохимического фазообразования металлов [2-4]. Действительно, в связи с очень быстрым протеканием акта взрывного роста (примерно 10^{-7} с), в течение которого образуется в среднем 40-60 атомов [4], последние не успевают сформировать структуру с дальним порядком в их расположении. Множество жидких кластеров атомов, выделяющихся лавинообразно в различных местах вблизи поверхности катода или растущего осадка, представляет собой жидкую фазу электроосаждаемого металла, находящуюся в сильно переохлажденном состоянии [4].

Поскольку при электроосаждении металла процесс образования таких кластеров атомов происходит непрерывно, то они, испытывая внешнее силовое воздействие, объединяются в более крупные образования, деформируются и перемещаются в направлении действия силы. Затвердевая с очень большой скоростью, эти образования атомов формируют в результате перемещения и деформации сглаженную морфологию поверхности покрытия с уменьшенной шероховатостью.

Если принять, что фазообразование металла при электроосаждении происходит путем “встраивания” в его кристаллическую решетку ионов из водного раствора или атомов, образующихся на его поверхности, т.е. без участия промежуточной жидкой фазы, что до недавнего времени считалось общепринятым [1, 5-10], то наблюдаемых эффектов не существовало бы. Это объясняется тем, что величина внешнего силового воздействия (в данном случае центробежной силы либо силы трения) явно недостаточна, чтобы пластически деформировать твердые поверхностные слои электроосаждаемого металла, в данном случае цинка.

Таким образом, установленные эффекты сглаживания морфологии поверхности и уменьшения шероховатости цинковых покрытий, подвергнутых в процессе их электрохимического фазообразования физическому или механическому воздействию незначительной величины параллельно фронту кристаллизации, доказывают существование явления

электрохимического фазообразования металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния.

Научная новизна и практическая значимость

Полученные экспериментальные результаты являются очередным доказательством существования явления электрохимического фазообразования металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния. 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.

Согласно полученным данным, выявленные структурные особенности цинковых покрытий, подвергнутых в процессе электрохимического фазообразования внешнему силовому воздействию, являются универсальными, не зависящими от природы силовой нагрузки (физической либо механической).

Выдвинутая концепция электрохимического фазообразования металлов, базирующаяся на промежуточной стадии переохлажденного жидкого состояния, определяет новые направления получения электропокрытий с улучшенными свойствами. Так, представленные результаты открывают перспективу повышения качества цинковых электропокрытий, наносимых на стальные трубы и лист.

Выводы

1. Установлены структурные особенности цинковых электропокрытий, проявляющиеся при незначительном силовом воздействии на электроосаждаемый цинк независимо от природы силовой нагрузки (физической либо механической). Эти особенности заключаются в сглаживании морфологии поверхности покрытий и уменьшении их шероховатости при незначительном силовом воздействии параллельно фронту кристаллизации.

2. Полученные экспериментальные результаты являются очередным доказательством существования явления электрохимического фазообразования металлов через стадию переохлажденного жидкого состояния.

3. Представленные данные открывают перспективу повышения качества цинковых электропокрытий, наносимых на стальные трубы и лист.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. 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>
2. 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>

3. 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: <https://ia601006.us.archive.org/7/items/IJMS10078/IJMS10078.pdf>
4. 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>
5. 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>
6. 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>
7. 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>
8. 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>
9. Plieth W. Electrochemistry for materials science / W. Plieth. – Amsterdam : Elsevier B. V., 2008. – 410 p. – Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444527929>
10. 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>

REFERENCES

1. 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>
2. 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>
3. 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: <https://ia601006.us.archive.org/7/items/IJMS10078/IJMS10078.pdf>
4. 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>
5. 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>
6. 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>
7. 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>
8. 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>
9. Plieth W. *Electrochemistry for materials science*. Amsterdam: Elsevier B. V., 2008, 410 p. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444527929>
10. 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>

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