



Т. Н. Воробьева, Е. С. Телеш,  
О. Н. Врублевская

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЕНОК ОЛОВА И ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИЙ КОНТАКТНОГО ВЫТЕСНЕНИЯ

Реакции контактного вытеснения, или цементации, находят широкое применение в гидрометаллургии для извлечения благородных и цветных металлов, очистки электролитов, а также для получения покрытий. Так, например, извлечение золота и серебра цинком – один из наиболее распространенных способов их регенерации [1–8]. Очистку электролитов цинкования от примесей тяжелых и цветных металлов (меди, кобальта, никеля) проводят цементацией порошкообразным цинком [9, 10]. Среди наиболее распространенных промышленных способов получения покрытий методом контактного вытеснения можно выделить осаждение золота на печатные платы в микроэлектронике [11–13], а также цинкату обработку алюминия, используемую для увеличения адгезии перед электроосаждением металлопокрытий [14–16].

Использование реакций контактного вытеснения с целью получения покрытий привлекает простотой выполнения и низкой энергоемкостью, а также возможностью осаждения равномерных пленок металла на сложнопрофилированные детали, что часто не удается при электрохимическом восстановлении. Экономичность метода, связанная с уменьшением расхода реагентов, становится особенно значимой при осаждении покрытий благородных металлов, таких как серебро [17, 18], золото [2, 3, 13, 19].

Из литературы известно, что контактное вытеснение протекает по электрохимическому механизму и включает катодную полуреакцию восстановления осаждаемого металла и анодную полуреакцию растворения металла подложки [20]. В наиболее простых случаях кинетика реакций контактного вытеснения описывается уравнением скорости первого порядка:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k_D S}{V} C, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация ионов осаждаемого металла,  $t$  – время,  $k_D$  – коэффициент массопереноса,  $S$  – площадь реакционной поверхности,  $V$  – объем электролита. Но нередко наблюдаются положительные и отрицательные отклонения, а именно: ускорение реакции [21, 22], которое часто связывают с возрастанием площади катодной поверхности, и замедление [9, 18], одна из воз-

возможных причин которого – диффузионные затруднения, возникающие при отводе ионов растворяющегося металла подложки; возможна также пассивация поверхности побочными продуктами реакции контактного вытеснения [8, 23]. В некоторых случаях кинетику реакций контактного вытеснения описывают с использованием уравнения для обратимой реакции первого порядка, основываясь на принципе термодинамической обратимости этих электрохимических реакций [24]:

$$\frac{d(C - C_e)}{dt} = \frac{k_D S}{V} C, \quad (2)$$

где  $C_e$  – равновесная концентрация ионов осаждаемого металла.

Реакции контактного вытеснения протекают на границе раздела фаз и поэтому не могут не зависеть от величины площади поверхности и морфологии границы раздела, хотя данные об этом в литературе немногочисленны.

Продуктами реакций контактного вытеснения могут быть не только чистые металлы, но и их сплавы, в том числе интерметаллиды. В литературе освещены лишь некоторые случаи образования сплавов, например в системах ионы меди – цинк [25], ионы меди и олова – железо [26, 27].

В литературных источниках указывается также, что контактное вытеснение может сопровождаться побочной реакцией растворения металла подложки с выделением водорода по механизму коррозии [28]. При этом осаждаемый металл может иметь меньшую величину перенапряжения выделения водорода, чем растворяющийся, в связи с чем выделение водорода ускоряется, протекая в основном на осажденном металле.

Для предсказания структуры продуктов контактного вытеснения в основном используют подходы, применяемые при электроосаждении металлов. Например, присутствие ПАВ и повышение скорости перемешивания, увеличение перенапряжения выделения металла путем связывания его ионов в комплекс приводят к осаждению более мелкозернистых пленок [29–31]. Взаимосвязь между структурой подложки и адгезией пленок, полученных по реакции контактного вытеснения, не рассматривают, но обсуждают влияние на адгезию оксидных слоев, присутствующих на поверхности подложки [32]. Отсутствуют сведения о том, каким образом состояние поверхности и структура подложки влияют на распределение микрокатодных и микроанодных участков.

Между тем исследование таких малоизученных аспектов реакций контактного вытеснения, как кинетика, сплавообразование, побочная реакция растворения металла подложки с выделением водорода, влияние структуры подложки, представляет не только научный интерес, но и позволит получать материалы с заданным составом, структурой и, следовательно, свойствами.

Цель данного исследования состояла в изучении состава, структуры и определяющих их закономерностей роста пленок металлов при контактном вытеснении из растворов. В качестве объектов исследования были выбраны пленки олова и золота, осаждаемые на подложки из цинка, меди и никеля. Выбор объекта обусловлен, с одной стороны, необходимостью разработки материалосберегающих технологий получения коррозионно-стойких защитных покрытий, способных к пайке и/или сварке, для приборостроения, элект-

тронной и радиоаппаратуры и, с другой стороны, необходимостью углубления представлений о механизме протекания реакций контактного вытеснения и путей управления составом, структурой и свойствами получаемых тонкопленочных материалов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Составы используемых растворов контактного вытеснения подбирали на основе информации, имеющейся в литературе, и результатов собственного эксперимента. Для выбора раствора осаждения олова на цинк за основу были взяты рекомендации об использовании раствора сульфата олова и малоновой кислоты, где малонат-ионы выполняют роль лигандов [33]. Экспериментальный поиск лигандов, подходящих для контактного осаждения олова на цинк, проводили среди солей различных органических кислот, в том числе винной, этилендиаминтетрауксусной, щавелевой, янтарной и лимонной. В результате был предложен раствор, обеспечивающий получение на блестящей и матовой поверхности электролитически осажденных цинковых покрытий довольно толстых (4 мкм и более) полублестящих пленок олова [34]. В состав этого раствора (раствор № 1) входят сульфат олова и цитрат натрия (концентрации 0,1 и 0,3 моль/л соответственно); раствор работает при рН 5,6 в интервале температур 20–40 °С. Для контактного осаждения олова на медь использовали раствор, содержащий лиганды, связывающие ионы меди в прочный комплекс. Это позволило сместить редокс-потенциал меди в отрицательную область и, следовательно, обеспечить возможность окисления меди ионами  $\text{Sn}^{2+}$ . При выборе состава за основу были взяты литературные данные о контактном осаждении олова на медь из раствора, содержащего помимо  $\text{Sn(II)}$  тиомочевину [35, 36]. В состав модифицированного авторами статьи раствора контактного осаждения (раствор № 2) входит 0,02 моль/л хлорида олова(II), 0,50 моль/л тиомочевины, соляная кислота до рН 1 и буферизирующие добавки, обеспечивающие постоянство рН. Из раствора № 2 при температуре 50 °С получали матовые покрытия из олова на медной фольге и электролитических медных покрытиях. Толщина подслоя цинка и меди в обоих описанных случаях была не менее 10 мкм, чтобы исключить влияние основы.

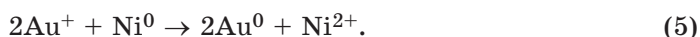
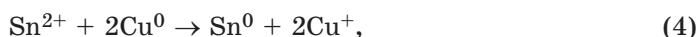
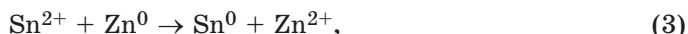
Раствор, используемый для золочения (раствор № 3), содержал 0,1 моль/л дицианоаурата(I) калия, цитрат-ионы в качестве дополнительного лиганда и хлорид аммония как буферизирующую добавку, поддерживающую рН 7. Раствор близок, но не идентичен по своему составу предлагаемому в работе [37]. Осаждение проводили при 90 °С на подслои Ni-P толщиной не менее 6 мкм, нанесенный из гипофосфитного раствора химического никелирования.

Зависимость изменения концентраций ионов осаждаемых и растворяющихся металлов от времени исследовали методом атомной абсорбционной спектроскопии (ААС) на спектрометре ААС-3, точность метода составляла 3–5 %. Профили распределения элементов по глубине анализировали методом Оже-спектроскопии на приборе Perkin Elmer PH-660 в сочетании с ионным травлением образцов. Для изучения микроструктуры осаждаемых покрытий

использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Leo-1420 и электронный микроскоп ЭМ-125 просвечивающего типа (ПЭМ). Образцы для ПЭМ препарировали методом углеродных реплик.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Закономерности изменения массы пленок.** Процессы, происходящие в изучаемых системах, можно описать с помощью уравнений:



Термодинамически реакция (4) становится возможной благодаря наличию в растворе тиомочевины, которая сдвигает потенциал меди в более отрицательную область [36].

На рис. 1 представлены кривые изменения массы образцов в зависимости от длительности реакции контактного вытеснения, из которых следует, что осаждение олова на цинке и золота на никеле протекает с постепенно умень-

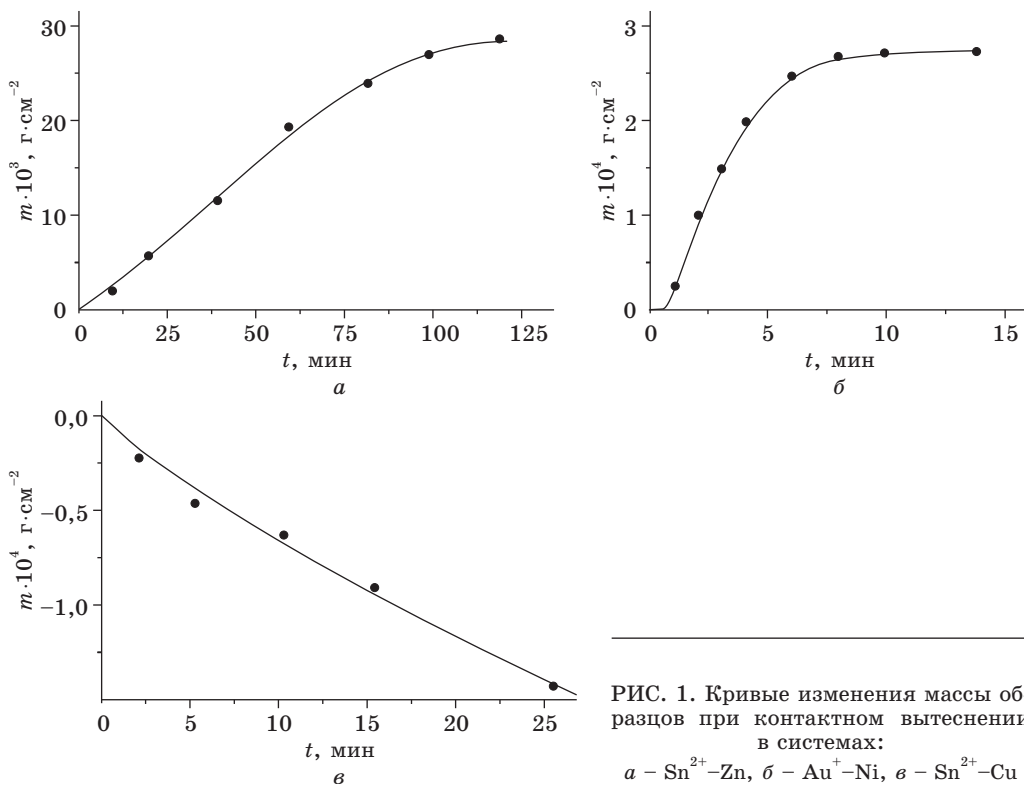


РИС. 1. Кривые изменения массы образцов при контактном вытеснении в системах:

*a* – Sn<sup>2+</sup>–Zn, *б* – Au<sup>+</sup>–Ni, *в* – Sn<sup>2+</sup>–Cu

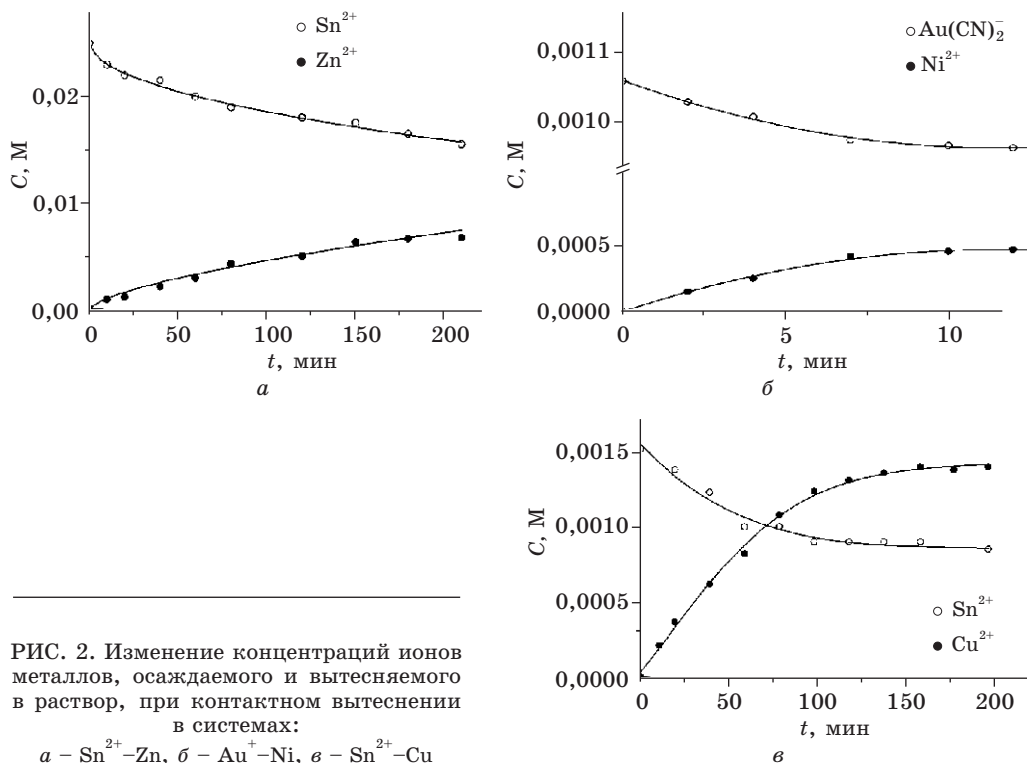


РИС. 2. Изменение концентраций ионов металлов, осаждаемого и вытесняемого в раствор, при контактном вытеснении в системах:  
 а -  $\text{Sn}^{2+}$ - $\text{Zn}$ , б -  $\text{Au}^+$ - $\text{Ni}$ , в -  $\text{Sn}^{2+}$ - $\text{Cu}$

шающей скоростью; в случае осаждения золота изменение массы прекращается после 7 мин осаждения. Осаждение олова на меди происходит с потерей массы образца, что соответствует реакции (4).

**Кинетика реакций контактного вытеснения.** Изменение концентраций ионов металлов, осаждающегося и вытесняемого в раствор, представлено на рис. 2. Анализ полученных данных показывает, что в раствор переходит избыточное (до 10 % и более по сравнению со стехиометрическим) количество ионов металла подложки. В системах ионы олова – цинк и ионы золота – никель это связано с протеканием побочной реакции восстановления водорода. При осаждении же олова на медь в сильноокислой среде становится возможным окисление меди кислородом воздуха и ее последующее растворение [38].

Контактное вытеснение олова на цинке можно описать с помощью уравнения скорости для обратимой реакции первого порядка (2), для которого в логарифмических координатах получена линейная зависимость (рис. 3, а). Значение равновесной концентрации  $C_e = 0,016$  моль/л было получено при экстраполяции экспериментальной зависимости концентрации олова от времени на бесконечность. Линейная зависимость свидетельствует о том, что реакция достигает так называемого квазиравновесного состояния в связи с практически полным блокированием анодной поверхности.

Контактное осаждение золота на никеле (рис. 3, б), а также олова на меди (рис. 3, в) описывается уравнением (1). На графике зависимости логарифма концентрации ионов осаждаемого металла от времени можно выделить два ли-

нейных участка с большим и меньшим наклоном. Следовательно, на более поздних стадиях реакции замедляются (рис. 3, б, в).

**Состав пленок, получаемых при контактном вытеснении.** Профили распределения атомов по глубине в контактно осажденных пленках металлов представлены на рис. 4. В покрытиях олова на цинке и золота на никеле содержание металла подложки в приповерхностных слоях в 2–5 раз выше, чем в объеме пленки.

Наблюдаемое явление может быть объяснено, если рассмотреть электрохимическую природу реакций контактного вытеснения. Поверхность металла подложки представляет собой совокупность микрокатодных и микроанодных участков: на микроанодах происходит растворение более электроотрицательного металла, на микроатодах – восстановление более электроположительного металла из раствора. Поскольку электроны по внутренней цепи передаются от микроанодов к микроатодам, рост осадка возможен на внешней, обращенной к раствору, поверхности зерен. Процессы растворения – осаждения находятся в динамическом равновесии:



поэтому возможно растворение металла подложки на микроанодных участках и последующее восстановление его ионов на микроатодах совместно с ионами основного металла, осаждаемого из раствора. Переосажденный таким образом металл подложки способен вновь участвовать в реакции контактного вытеснения, поэтому его содержание на поверхности выше, чем в объеме пленок.

Таким образом происходит формирование композиционных материалов, содержащих металл подложки в приповерхностной зоне, либо сплав.

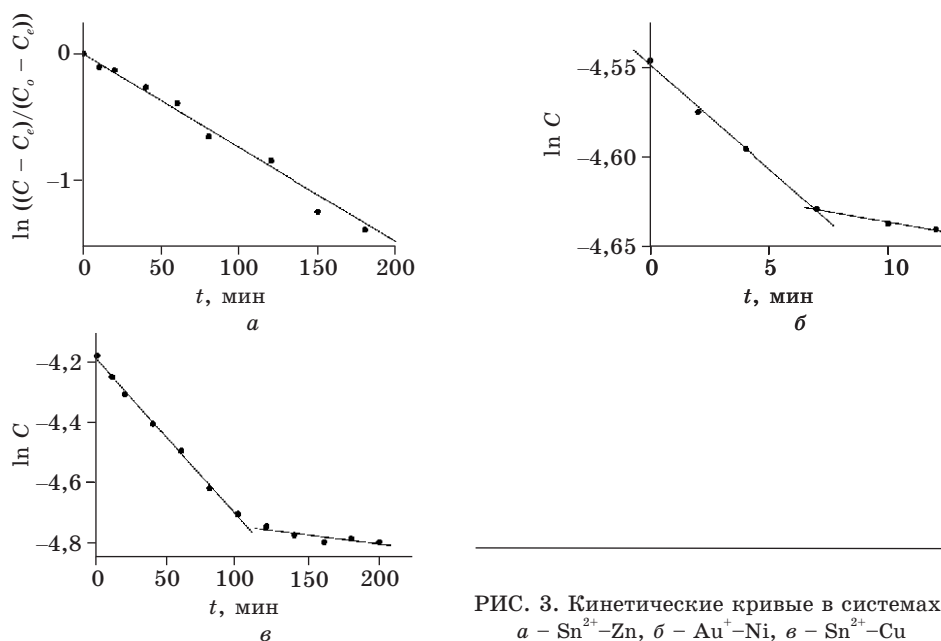


РИС. 3. Кинетические кривые в системах:  
а –  $\text{Sn}^{2+}$ -Zn, б –  $\text{Au}^+$ -Ni, в –  $\text{Sn}^{2+}$ -Cu

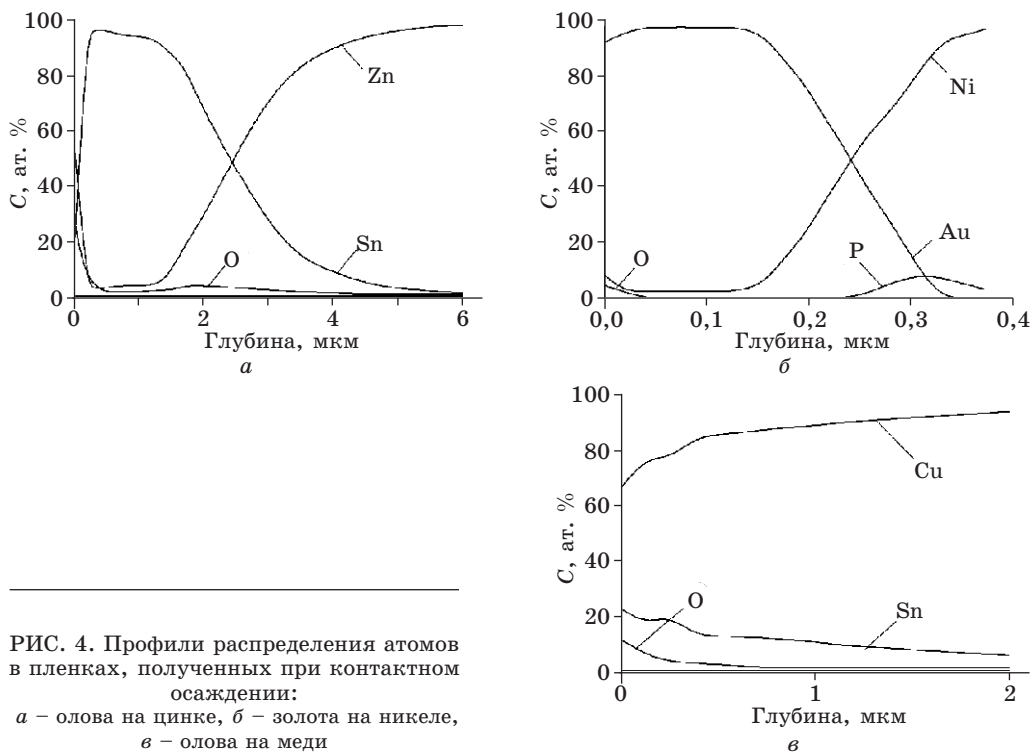


РИС. 4. Профили распределения атомов в пленках, полученных при контактном осаждении:  
 а – олова на цинке, б – золота на никеле,  
 в – олова на меди

Случай сплавообразования можно проиллюстрировать на примере системы ионы олова – медь. Методом рентгенофазового анализа было установлено наличие интерметаллида  $Cu_5Sn_6$  в пленках олова (рис. 5).

**Структура и защитная способность пленок, получаемых при контактном осаждении.** Результаты изучения микроструктуры пленок олова и золота, полученные методами ПЭМ и СЭМ, свидетельствуют о том, что во всех случаях

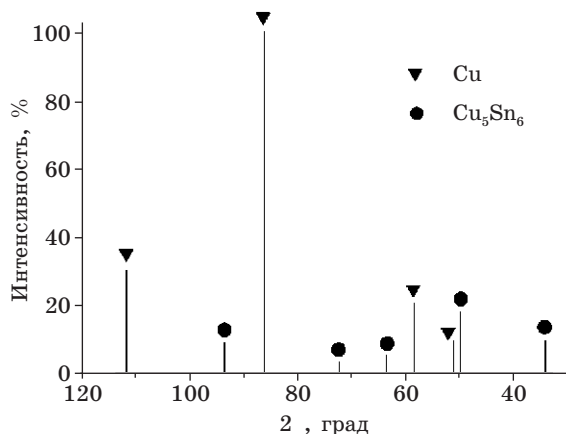


РИС. 5. Штрих-рентгенограмма пленки олова, осажденной контактном способом на подложку из меди

формируются пленки, состоящие из относительно плотно упакованных зародышей размерами от 10 до 100 нм, которые по мере роста пленок собираются в агрегаты, срстаются в них, образуя вторичную зернистую структуру. Все пленки характеризуются наличием на начальных стадиях роста нанопор, сопоставимых по численности и размерам с такими же характеристиками зерен. Дальнейшая судьба пор определяется природой осаждаемого и вытесняемого металлов и обсуждается ниже на конкретных примерах.

Если металл из раствора осаждается на внешней поверхности микрокатодов, то рост зерен пленки происходит в направлении нормали к поверхности металла подложки. В этом случае возможно формирование довольно толстых (несколько микрометров) пленок, зерна которых окружены узкими и глубокими порами либо каналами, сквозь которые происходит растворение металла подложки. Такое поведение характерно для системы ионы олова – цинк, в которой формирование микроструктуры поверхности происходит следующим образом (рис. 6). Первичные зародыши диаметром 4–10 нм образуют компактные агрегаты размерами 100–150 нм, которые срстаются в зерна с формированием вторичной структуры. На поверхности или по периметру образующихся зерен вновь происходит зародышеобразование, в результате чего зерна срстаются в конгломераты, достигающие микронных размеров. Участки между зародышами и зернами постепенно уменьшаются и превращаются в отдельные поры и каналы, размеры которых по мере роста пленки уменьшаются. Процессы зародышеобразования и срстания нанометровых частиц в зерна, а зерен – в конгломераты повторяются в разных ярусах растущих пленок. Ширина промежутков между зернами обычно составляет десятки нанометров, но может достигать 0,5–1,0 мкм.

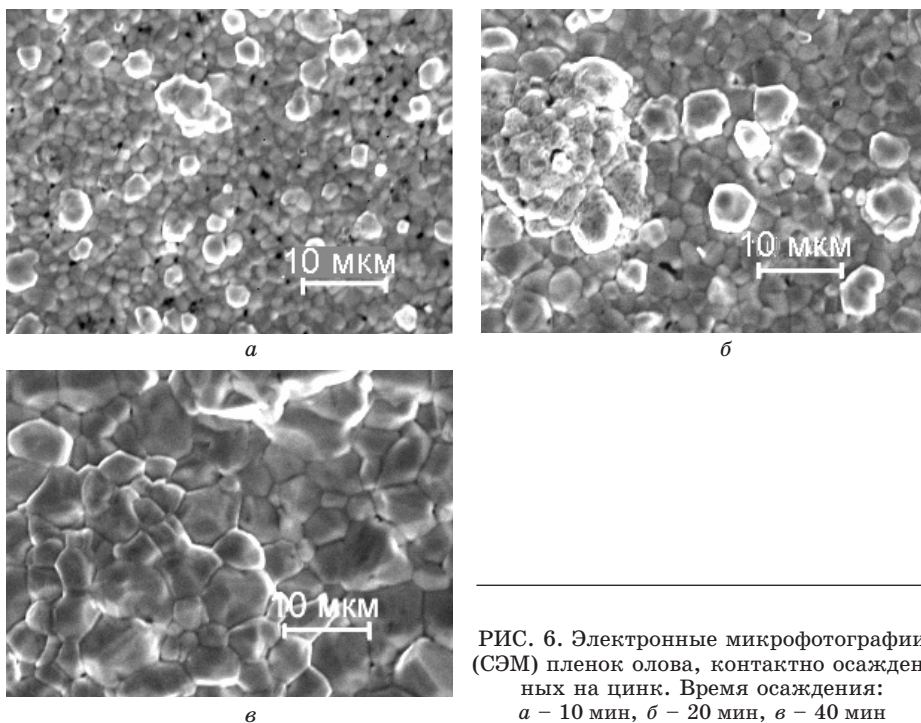


РИС. 6. Электронные микрофотографии (СЭМ) пленок олова, контактно осажденных на цинк. Время осаждения: а – 10 мин, б – 20 мин, в – 40 мин



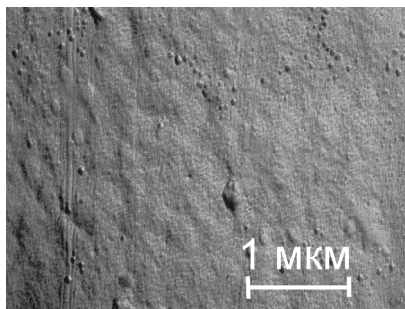
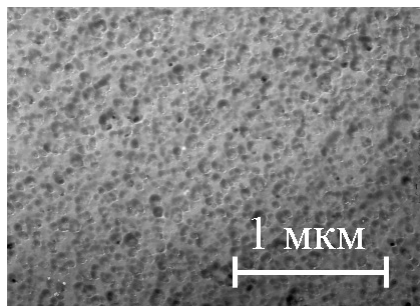


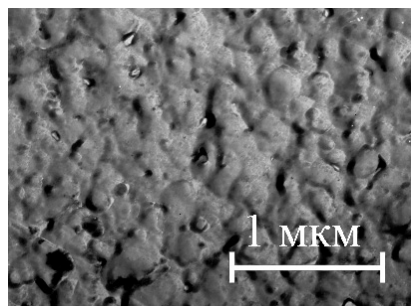
РИС. 7. Электронная микрофотография (ПЭМ) пленки золота, контактно осажденной на Ni-P. Время осаждения 5 мин

При разрастании зародышей в направлении, параллельном подложке, происходит относительно быстрое блокирование поверхности металла подложки слоем растущего продукта и образуются тонкие нанопористые покрытия, как, например, при контактном осаждении золота на никель. Так, изучение микроструктуры поверхности пленок золота методом ПЭМ показало (рис. 7), что образуется плотно упакованная структура с размерами зерен в пределах 15–20 нм и размерами пор от 10 до 150 нм. Число наиболее мелких пор сопоставимо с количеством зерен и составляет примерно  $200 \text{ мкм}^{-2}$ . Крупные поры немногочисленны, их концентрация не превышает  $1 \text{ мкм}^{-2}$ .

Результаты ПЭМ-исследования углеродных реплик поверхности пленок олова, осажденных на медь (рис. 8), свидетельствуют о том, что через 60 мин осаждения формируется ярко выраженная мелкозернистая структура с развитой поверхностью и большим количеством нанопор. Размеры зерен пленок находятся в узких пределах от 40 до 100 нм, их концентрация достигает  $180 \text{ мкм}^{-2}$ . Каждое зерно окружено несколькими нанопорами размерами 5–10 нм. Концентрация пор около  $600 \text{ мкм}^{-2}$ . К моменту прекращения роста пленок олова (120 мин осаждения) их поверхность становится значительно более грубозернистой и неоднородной, размеры зерен колеблются от 100 до 400 нм. Наиболее крупные поры достигают размеров 80–150 нм, их наблюда-



*a*



*б*

РИС. 8. Электронные микрофотографии (ПЭМ) пленок олова, контактно осажденных на медь. Время осаждения: *a* – 60 мин, *б* – 120 мин

ется до  $5\text{--}10 \text{ мкм}^{-2}$ . Количество пор нанометровых размеров достигает  $3000 \text{ мкм}^{-2}$ . Эти поры довольно равномерно пронизывают всю пленку и расположены не только по границам зерен, но и на их поверхности. Образование нанопор вокруг каждого зерна растущей пленки объясняет механизм растворения подложки и роста пленки олова довольно большой толщины –  $3 \text{ мкм}$ , что мало характерно для пленок металлов, осаждаемых контактным способом.

В системах ионы золота – никель и ионы олова – медь отличительной чертой микроструктуры пленок является формирование округлых нанопор около каждого зерна.

Характер роста зародышей и их срастания в зерна и агрегаты зерен определяет микроструктуру пленок и порообразование в них. Наиболее мелкие зародыши и их постепенное срастание в агрегаты характерны для осаждения пленок золота. Возможно, это связано с относительно большими перенапряжениями ряда очень прочных комплексных ионов  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  ( $K_{\text{нест}} = 5,01 \cdot 10^{-39}$ ), а также с частичной пассивацией поверхности труднорастворимыми цианидами [38].

В пленках олова на меди срастание зерен в агломераты также слабо выражено, что может быть обусловлено образованием пассивирующей поверхность серосодержащих соединений, обнаруженных нами при исследовании оже-электронных спектров поверхности растущих пленок.

В пленках олова на цинке, по-видимому, перенапряжение выделения олова не столь велико, а поверхность зародышей более чистая, чем в предыдущих случаях. Это обуславливает более быстрое образование крупных агломератов в растущих пленках. Такой характер срастания объясняет тот факт, что между зернами образуются каналы, сквозь которые осуществляется диффузия ионов растворяющегося металла подложки.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что скорость контактного осаждения олова на цинке описывается уравнением первого порядка для обратимой реакции. В случае вытеснения из раствора золота никелем и олова медью при использовании уравнения скорости первого порядка для необратимых реакций на кривых зависимости логарифма концентрации ионов осаждаемого металла от времени наблюдается два прямолинейных участка с большим и меньшим наклоном. Эти данные свидетельствуют о более сложном характере протекающих процессов, что может быть связано с изменением микроструктуры и площади реакционной поверхности на протяжении контактного вытеснения.

2. Растворяющийся металл подложки может включаться в растущую пленку (либо в объем, либо в приповерхностную область). Состав продуктов контактного вытеснения обуславливается протеканием повторяющихся процессов растворения и восстановления металла подложки; возможным является осаждение бинарных сплавов, а также композиционных тонкопленочных материалов, обогащенных в приповерхностной зоне металлом подложки.

3. Электронно-микроскопическое исследование характера формирования пленок на различных стадиях показало, что рост пленок в толщину включает низкотемпературную перекристаллизацию и срастание зародышей и на поздних стадиях реакции осложнен параллельно происходящим изъязвлением металла основы, растворяющегося в том числе и с выделением водорода. В оп-

ределенном временном интервале роста пленок можно получить относительно плотные покрытия, толщина которых достаточна для выполнения ими защитных функций и находится в пределах от 0,1 до 6 мкм в зависимости от природы осаждаемого металла и металла подложки: 0,1 мкм для пленок золота на никеле, 2 мкм для пленок олова на меди и 4–6 мкм для пленок олова на цинке.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hsu Y. J., Kim M. J., Tran T. // *Electrochim. acta*. 1999. Vol. 44. P. 1617.
2. Guan Y. C., Han K. N. // *J. Electrochem. Soc.* 1995. Vol. 142, № 4. P. 1139.
3. Nguyen H. H., Tran T., Wong P. L. M. // *Hydrometallurgy*. 1997. Vol. 46. P. 55.
4. Жагин В. П. // *Пром-сть России*. 1999. № 6. С. 80.
5. J. Hsu Y., T. Tran // *Minerals Engineering*. 1996. Vol. 9, № 1. P. 1.
6. Ornelas J., Marquez M., Genesca J. // *Hydrometallurgy*. 1998. Vol. 47, № 2–3. P. 217.
7. Lee H. Y., Kim S. G., Oh J. K. // *Can. Metall. Quart.* 1997. Vol. 36, № 3. P. 149.
8. Guerra E., Dreisinger D. B. // *Hydrometallurgy*. 1999. Vol. 51. P. 155.
9. Makhloufi L., Saidani B., Cachet C., Wiart R. // *Electrochim. acta*. 1998. Vol. 43, № 21–22. P. 3159.
10. Bockman O., Ostvold T. // *Hydrometallurgy*. 2000. Vol. 55. P. 107.
11. Петрова В. З. Материалы и химические процессы в технологии микроэлектроники. М., 1993. 196 с.
12. Конструкционные и электротехнические материалы / Под ред. В. А. Филикова. М., 1990. 295 с.
13. Levy D. J., Ma D. H. // *J. Electrochem. Soc.* 1978. Vol. 125, № 11. P. 1741.
14. Stoyanova E., Stoychev D. // *J. Appl. Electrochem.* 1997. Vol. 27. P. 685.
15. Golby J. W., Dennis J. K., Wyszynski A. E. // *Trans. Inst. Metall. Finish.* 1981. Vol. 59. P. 17.
16. Robertson S. G., Ritchie I. M. // *J. Appl. Electrochem.* 1997. Vol. 27. P. 799.
17. Puvvada G., Tran T. // *Hydrometallurgy*. 1995. Vol. 37. P. 193.
18. Von Hahn E. A., Ingraham T. R. // *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1967. Vol. 239, № 12. P. 1895.
19. Keping H., Jingli F. // *Trans. Inst. Metal. Finish.* 1996. Vol. 74, № 3. P. 95.
20. Power G. P., Ritchie I. M. // *Mod. Asp. Electrochem.* 1975. Vol. 11. P. 199.
21. Zaghbi K., Chainet E., Nguyen B. // *Electrochim. acta*. 1990. Vol. 35, № 3. P. 657.
22. Zaghbi K., Chainet E., Nguyen B. // *J. Electrochem. Soc.* 1997. Vol. 144, № 11. P. 3772.
23. Guerra E., Dreisinger D. B. // *Hydrometallurgy*. 2000. Vol. 58. P. 179.
24. J. A. Sedzimir. // *Hydrometallurgy*. 2002. Vol. 64, № 3. P. 161.
25. Straumanis M. E., Fang C. C. // *J. Electrochem. Soc.* 1951. Vol. 98, № 1. P. 9.
26. Ping H. K., Bao S. W., Kui W. J. et al. // *Metal Finish.* 1997. № 11. P. 54.
27. Геренгом Ю. Е., Эйчус А. П. // *Хим. технология*. 1966. № 5. С. 49.
28. Mishra K. G., Paramguru R. K. // *J. Electrochem. Soc.* 2000. Vol. 147, № 9. P. 3302.
29. Zarraa M. A. // *Hydrometallurgy*. 1996. Vol. 41. P. 231.
30. Liu Y., Piron D. L. // *J. Electrochem. Soc.* 1998. Vol. 145, № 1. P. 186.
31. Nadkarni R. M., Jelden C. E., Bowles K. C. et al. // *Trans. Metall. Soc. AIME*. 1967. Vol. 39, № 4. P. 581.
32. Ившин Я. В., Гудин Н. В. // *Защита металлов*. 1993. Т. 29, № 4. С. 659.
33. Харламов В. И., Серов А. Н., Ваграмян Т. А. // *Гальванотехника и обработка поверхности*. 1998. Т. 6, № 3. С. 18.
34. Телеш Е. С., Воробьева Т. Н. // *Весці НАН Беларусі*. 2002. № 3. С. 46.
35. Шевченко Г. П., Афанасьева З. М., Свиридов В. В. // *Ж. прикл. химии*. 1993. Т. 66, вып. 6. С. 1224.
36. Орехов А. И., Королева Т. С., Кучеренко В. И., Королев Г. В. Исследование процесса химического лужения меди // *Изв. вузов: Химия и хим. технология*. 1987. Т. 30, вып. 4. С. 81.
37. Swan S. D., Gostin E. L. // *Metal Finish.* 1961. Vol. 59. P. 52.
38. Vorobyova T. N., Poznyak S. K., Rimskaya A. A., Sviridov V. V. // *Metal Finish*. 2002. Vol. 100, № 1. P. 26.