

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ НА СТАЛЬ ИЗ ЭЛЕКТРОЛИТА, СОДЕРЖАЩЕГО ИОНЫ ЖЕЛЕЗА(II) И ЗОЛЬ ДИОКСИДА ОЛОВА

Т. Н. ВОРОБЬЕВА¹⁾, А. О. КОНАКОВ²⁾

¹⁾Учреждение БГУ «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем»,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

Показано, что при осаждении меди из пирофосфатного электролита на электрохимически полированную сталь происходит растворение оксидной пленки железа, а затем восстановление железа(II) вместе с медью. Исследовано влияние ионов Fe^{2+} на свойства медных покрытий, полученных из пирофосфатного электролита меднения с добавкой и без добавки наночастиц золя SnO_2 в электролите. Введение добавки золя SnO_2 в электролит позволяет на порядок повысить защитную способность покрытий в случае осаждения их при плотности тока 1 А/дм^2 , однако для достижения подобного эффекта в электролите, в котором произошло накопление ионов железа, необходимо снижать плотность тока до $0,5 \text{ А/дм}^2$. Медные покрытия, осажденные в присутствии добавки золя SnO_2 и накопленного в электролите железа(II), имеют мелкозернистую плотноупакованную микроструктуру и обладают микротвердостью на 20 % больше, чем осажденные без добавок.

Ключевые слова: электрохимическое осаждение меди; пирофосфатный электролит; золь диоксида олова; ионы железа(II); сталь; коррозия.

ELECTROCHEMICAL COPPER PLATING ON STEEL FROM THE ELECTROLYTE CONTAINING IRON(II) IONS AND TIN DIOXIDE SOL

T. N. VOROBYOVA^a, A. O. KONAKOV^b

^aInstitute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University,
Lieninhradskaja Street, 14, 220006, Minsk, Belarus

^bBelarusian State University, Niezaliežnasci Avenue, 4, 220030, Minsk, Belarus
Corresponding author: T. N. Vorobyova (vorobyovatn@gmail.com)

It is shown that copper plating on the polished steel from diphosphate electrolyte is accompanied by iron oxide film dissolution followed by iron(II) reduction together with copper. The effect of Fe^{2+} ions on the properties of copper coatings obtained from diphosphate electrolyte containing SnO_2 sol and in its absence has been studied. The addition of SnO_2 sol into the electrolyte provides ten times increase in the protective ability of coatings deposited at current density of 1 A/dm^2 . To achieve the same effect in case of the electrolyte containing accumulated iron ions it is necessary to diminish current density up to 0.5 A/dm^2 . Copper coatings deposited in the presence of SnO_2 sol and accumulated Fe(II) have fine-grained dense microstructure and a microhardness 20 % higher than coatings plated in the absence of the additives.

Key words: copper plating; diphosphate electrolyte; tin dioxide sol; iron(II) ions; steel; corrosion.

Образец цитирования:

Воробьева Т. Н., Конаков А. О. Электрохимическое осаждение меди на сталь из электролита, содержащего ионы железа(II) и золь диоксида олова // Журн. Белорус. гос. ун-та. Химия. 2017. № 2. С. 36–42.

For citation:

Vorobyova T. N., Konakov A. O. Electrochemical copper plating on steel from the electrolyte containing iron(II) ions and tin dioxide sol. *J. Belarus. State Univ. Chem.* 2017. No. 2. P. 36–42 (in Russ.).

Авторы:

Татьяна Николаевна Воробьева – доктор химических наук, профессор; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Артем Олегович Конаков – студент химического факультета. Научный руководитель – Т. Н. Воробьева.

Authors:

Tatsiana Vorobyova, doctor of science (chemistry), full professor; leading researcher at the laboratory of thin films chemistry. vorobyovatn@gmail.com

Artjom Konakov, student at the faculty of chemistry. artjom7777@rambler.ru

Введение

Электрохимическое осаждение медных покрытий на изделия из стали и чугуна востребовано в производстве деталей тракторов, автомобилей, велосипедов, для восстановления изношенных частей, создания уплотняющих покрытий в резьбовых соединениях, нанесения покрытий в трубо- и маслопроводах, создания защитно-декоративных покрытий на изделиях из низкосортных сталей [1; 2]. Несмотря на широкий выбор электролитов меднения, различающихся природой используемых лигандов, pH растворов, наличием добавок, модифицирующих функциональные свойства покрытий, проблема бесподслойного меднения углеродистых сталей и чугуна остается открытой [2–4]. Трудности электрохимического осаждения меди обусловлены нестойкостью железа в кислых средах, а также интенсивным протеканием реакции контактного вытеснения меди(II) железом. В результате на начальных стадиях осаждения меди подложка из стали, чугуна подвергается коррозии, что резко снижает адгезию покрытий и ухудшает их структуру. Формируются рыхлые покрытия с пониженной защитной способностью.

Значительно медленнее нежелательные процессы контактного вытеснения и коррозии железа протекают в слабощелочных электролитах меднения (пирофосфатных, этилендиаминовых, аммиачных), но даже в этих случаях приходится вводить ингибиторы контактного вытеснения, наносить промежуточные подслои. Отметим, что пирофосфатные электролиты, в отличие от этилендиаминовых и аммиачных, нетоксичны, но могут работать лишь при невысокой плотности тока ($0,5\text{--}2,0\text{ А/дм}^2$) и, соответственно, обеспечивают невысокую скорость осаждения [4].

В последние годы обнаружен перспективный путь модификации свойств покрытий, осаждаемых из пирофосфатного электролита меднения, заключающийся во введении в электролит ультрадисперсного порошка или золя SnO_2 [5]. Покрытия, получаемые из таких электролитов, более плотные и мелкозернистые и, как следствие, лучше защищают металл-подложку от коррозии.

Промышленное использование пирофосфатных электролитов (как с указанными добавками, так и без них) в процессах меднения изделий из стали (чугуна) сдерживается по причине нестабильности свойств покрытий, ухудшающихся в процессе эксплуатации электролита. Считается, что основная причина этого явления – постепенное накопление ионов железа в электролите [3; 4]. Как конкретно это накопление влияет на структуру и свойства таких покрытий и тем более покрытий, осаждаемых из электролита в присутствии золя диоксида олова, неизвестно.

Цель настоящей работы – исследование влияния накопления ионов железа(II) в пирофосфатном электролите меднения с добавкой золя SnO_2 на закономерности осаждения, защитные свойства и микротвердость медных покрытий на стали.

Материалы и методы исследования

Медь наносили на листовую сталь марки 08кп из пирофосфатного электролита, включающего (г/л): медный купорос – 40, пирофосфат калия – 200 и сульфосалицилат натрия – 20, $\text{pH} = 8,2 \pm 0,1$. Золь SnO_2 , синтезированный по методике [6], вводили в электролит меднения в количестве 0,5 г/л в соответствии с рекомендациями. Ионы железа(II) в составе FeSO_4 вводили в электролит меднения в количестве $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Примерно такое количество ионов железа накапливается в электролите через две недели его эксплуатации, при этом окраска электролита меняется от ярко-синей до зеленоватой.

Образцы стали обезжиривали в растворе, содержащем (г/л): Na_3PO_4 – 30, Na_2CO_3 – 30, ОС-20 – 2, при $60\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 с [7]. Далее, образцы подвергали электрохимической полировке в смеси концентрированных серной и фосфорной кислот [8] в объемном соотношении 1 : 3 при плотности тока $0,5\text{ А/см}^2$. После стадии электрохимической полировки образцы промывали проточной дистиллированной водой и помещали в ванну для электрохимического осаждения. Процесс электроосаждения проводили при плотности тока $0,5\text{--}1,0\text{ А/дм}^2$ в гальваностатическом режиме, обеспечивающем получение однородных плотных покрытий. Толщина покрытий составляла $\sim 6\text{--}8\text{ мкм}$ (определяли по изменению массы образцов).

Вольтамперограммы снимали на потенциостате-гальваностате Autolab 302N (Нидерланды) в фоновом электролите, содержащем только пирофосфат калия и сульфосалицилат натрия, и в пирофосфатном электролите меднения со скоростью развертки 20 мВ/с. В качестве электрода сравнения использовали хлорсеребряный электрод (+0,201 В относительно нормального водородного электрода). Коррозионные испытания проводили, записывая анодные ветви вольтамперограмм, иллюстрирующие окисление образцов стали с медным покрытием толщиной $6\text{--}8\text{ мкм}$ в коррозионной среде – растворе H_2SO_4 с концентрацией 0,5 моль/л. Метод записи – ступенчатая развертка потенциала в анодную область от потенциала погружения с выдержкой 45 с.

Морфологию покрытий толщиной $6\text{--}8\text{ мкм}$ исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Supra-25-30-34 (Германия). Измерение микротвердости проводили на приборе ПМТ-3 (Россия) путем вдавливания правильной четырехгранной алмазной пирамиды по гостированной методике [9].

Результаты исследования и их обсуждение

Катодные ветви вольтамперограмм, записанные при развертке потенциала начиная от потенциала погружения в катодную область и отражающие поведение стального электрода в электролитах с добавками ионов железа(II) и/или золя и без них, представлены на рис. 1. В случае фонового электролита в присутствии золя и без него на кривых имеется пик анодного окисления в области потенциалов (E) от $-0,5$ до $-0,7$ В (см. рис. 1, кривые 1, 2). Этот пик характеризует растворение железа в электролите, протекающее при развертке потенциала начиная от потенциала разомкнутой цепи полированной стали $-0,3$ В в катодную область. Следует подчеркнуть, что золь SnO_2 в электролите меднения в значительной мере ингибирует растворение оксидной пленки на стали. Об этом свидетельствуют данные по скорости уменьшения потенциала разомкнутой цепи от $-0,25$ до $-0,71$ В при погружении стального электрода в фоновый электролит меднения, которое происходит в результате растворения оксидной пленки, сформированной при электрохимической полировке стали. В фоновом электролите с золем это уменьшение происходит примерно в пять раз дольше, чем в отсутствие золя.

Отметим, что толщина пленки оксида железа, образующейся при электрополировке стали, влияет на величину потенциала разомкнутой цепи и длительность его установления при погружении в электролит. В настоящей работе эксперимент проводили в контролируемых одинаковых условиях.

Аналогичный пик с вершиной около $-0,55$ В имеется на всех вольтамперограммах, отражающих поведение стального электрода в электролите меднения независимо от наличия или отсутствия добавок, однако вершина пика сдвинута в область более высоких потенциалов и величина анодного тока меньше (см. рис. 1, кривые 3–6), чем в случае фонового электролита.

Выделение меди на катоде из пирофосфатного электролита начинается при $-0,58$ В, и катодный ток ее восстановления (j) возрастает до 10 мА/см^2 при $-1,1$ В. Далее, заметным становится выделение водорода (см. рис. 1, кривые 1, 2), а пик при $-1,25$ В характеризует восстановление ионов железа, наблюдавшееся в работе [10], в которой методом вольтамперометрии изучали поведение стального электрода в пирофосфатном растворе железнения. Судя по сопоставлению наших вольтамперограмм и данных работы [10], в области потенциалов от $-0,6$ до $-1,4$ В протекает совместное восстановление ионов железа и ионов меди на стальном электроде. В катодной области при потенциалах меньше $-1,4$ В происходит интенсивное выделение водорода, что иллюстрируют кривые 1 и 2 на рис. 1, отражающие поведение электрода в фоновом электролите. Следует отметить, что восстановление Fe^{2+} происходит во всех электролитах, даже там, где ионы железа в составе FeSO_4 в электролит не вводили, что объясняется растворением стального электрода в начале записи катодной ветви вольтамперограмм.

Введение в пирофосфатный электролит добавки золя SnO_2 обеспечивает увеличение катодного тока восстановления в случае отсутствия ионов железа в исходном растворе (см. рис. 1, кривые 3, 4). Введение ионов железа(II) в электролит приводит к увеличению катодного тока совместного выделения меди и железа (по-видимому, за счет увеличения доли железа в образующемся покрытии (см. рис. 1, кривая 5)). В этом случае влияние золя на плотность катодного тока отсутствует (см. рис. 1, кривая 6).

Сопоставление защитных свойств медных покрытий на стали в зависимости от состава пирофосфатного электролита и плотности тока при их осаждении проведено на основании анализа анодных ветвей вольтамперограмм. Появление токов анодного окисления обусловлено растворением стальной основы сквозь поры в медном покрытии (рис. 2). Данные свидетельствуют о том, что в отсутствие ионов железа(II) в пирофосфатном электролите меднения добавка золя диоксида олова оказывает положительное влияние на защитную способность, что ярко проявляется в случае осаждения покрытий при плотности тока 1 мА/см^2 . Так, в присутствии добавки SnO_2 ток анодного окисления уменьшается на порядок (см. рис. 2, а, кривые 1, 4). При меньшей плотности тока осаждаются покрытия, обладающие пониженной защитной способностью, и золь положительного влияния не оказывает (см. рис. 2, а, кривые 1, 2).

В присутствии ионов Fe^{2+} в электролите меднения в определенных режимах электроосаждения формируются покрытия, обладающие повышенной защитной способностью, о чем свидетельствует факт уменьшения максимальных токов анодного растворения стали ($0,43$ – $0,58 \text{ мА/дм}^2$ против $0,65$ – $0,80 \text{ мА/дм}^2$ в отсутствие ионов железа) (см. рис. 2, б, кривые 1, 4). Наилучшей защитной способностью в этом случае обладают покрытия, осажденные в присутствии добавки золя диоксида олова, однако плотность тока электрохимического осаждения меди при этом для достижения положительного эффекта должна быть понижена до $0,5 \text{ А/дм}^2$. Полученные данные показывают, что наличие золя диоксида олова в электролите меднения обеспечивает повышение защитной способности покрытий, но при длительной эксплуатации электролита необходимо понижать плотность тока электроосаждения меди.

Результаты исследования методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) приведены на рис. 3 и 4. Покрытия получены из электролита меднения в присутствии добавок золя диоксида олова

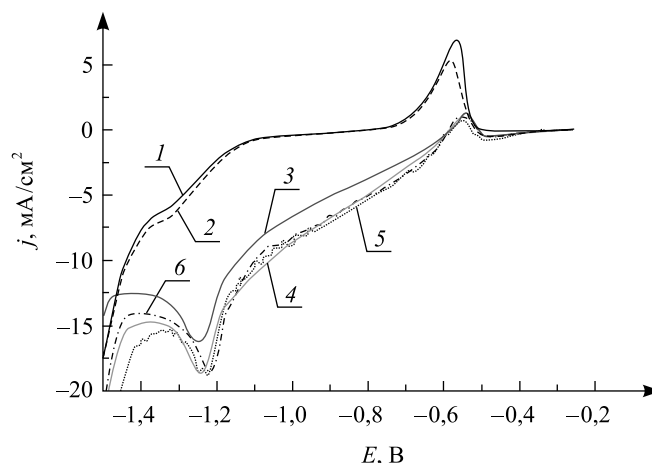


Рис. 1. Катодные ветви вольтамперограмм, отражающие поведение полированного стального электрода в растворах: фоновый электролит в отсутствие золя SnO_2 (1) и в присутствии золя SnO_2 (2); пирофосфатный электролит меднения в отсутствие золя SnO_2 (3) и в присутствии золя SnO_2 (4); пирофосфатный электролит меднения с добавкой FeSO_4 в отсутствие золя SnO_2 (5) и в присутствии золя SnO_2 (6)

Fig. 1. Cathode branches of voltammograms demonstrating the behavior of polished steel electrode in solutions: background electrolyte in the absence (1) and in the presence of SnO_2 sol (2); copper plating pyrophosphate electrolyte in the absence (3) and in the presence of SnO_2 sol (4); copper plating pyrophosphate electrolyte containing FeSO_4 in the absence (5) and in the presence of SnO_2 sol (6)

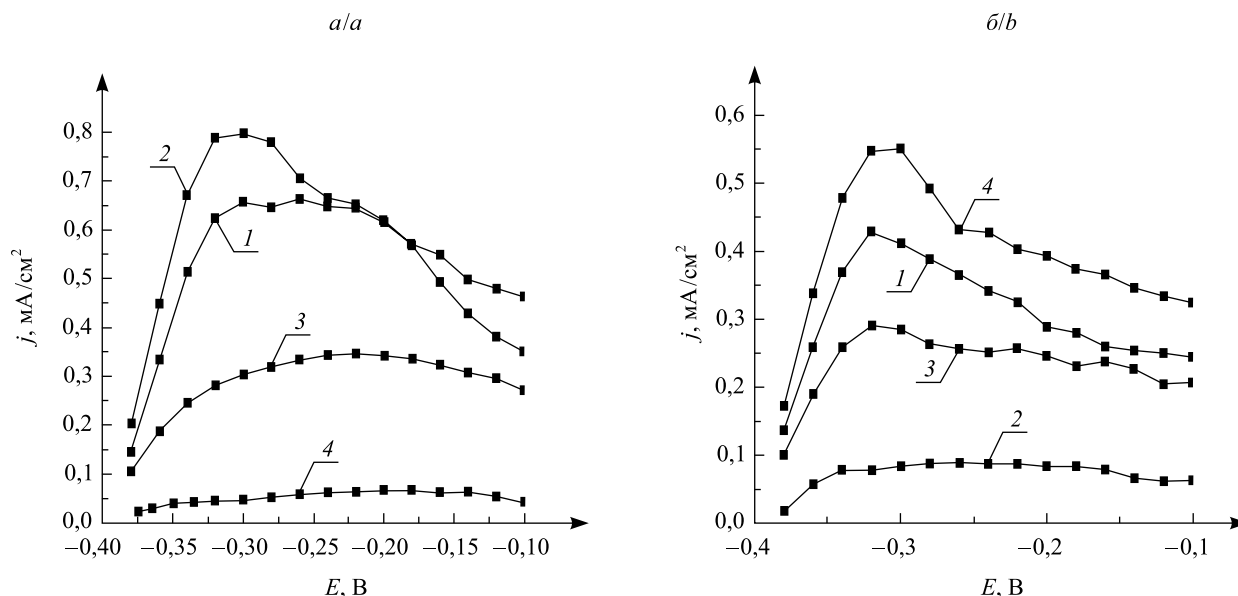


Рис. 2. Анодные ветви вольтамперограмм, демонстрирующие поведение стального электрода с медным покрытием толщиной 6 мкм в растворе H_2SO_4 с концентрацией 0,5 моль/л: покрытие получено из пирофосфатного электролита в отсутствие FeSO_4 (а), в присутствии FeSO_4 (б); 1 и 2 – плотность тока при осаждении покрытий 0,5 А/дм², 3 и 4 – плотность тока при осаждении покрытий 1 А/дм², 1 и 3 – без добавки SnO_2 , 2 и 4 – с добавкой SnO_2

Fig. 2. Anodic branches of voltammograms demonstrating the behavior of a steel electrode with a copper coating 6 μm thick in 0.5 mol/L H_2SO_4 solution: coating obtained from pyrophosphate electrolyte in the absence (a) and in the presence of FeSO_4 (b); 1 and 2 – current density at electrodeposition 0.5 A/dm², 3 and 4 – current density at electrodeposition 1 A/dm², 1 and 3 – in the absence of SnO_2 , 2 and 4 – in the presence of SnO_2

и ионов железа(II) и без них. Медные покрытия, осажденные при плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ в отсутствие добавок (см. рис. 3, а), состоят из компактных агломератов зерен размером $1\text{--}3 \text{ мкм}$ (средний диаметр – $1,5 \text{ мкм}$). Покрытия, полученные при этой же плотности тока в присутствии золя в электролите, сформированы компактными агломератами зерен размером в пределах $0,5\text{--}2,0 \text{ мкм}$ (средний диаметр – $1,0 \text{ мкм}$) (см. рис. 3, б). На обоих рисунках четко видны границы между агломератами. На поверхности покрытий, полученных при плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$ с добавлением в электролит FeSO_4 и золя SnO_2 , отчетливо различимы зерна размером $0,2\text{--}1,0 \text{ мкм}$ (средний размер – $0,5 \text{ мкм}$). Покрытия более мелкозернисты, зерна плотно упакованы, поверхность образцов более гладкая, чем в предыдущих двух случаях. Такая микроструктура покрытий объясняет их повышенную защитную способность (см. рис. 2, б).

СЭМ-фотографии поверхности медных покрытий, осажденных при плотности тока 1 А/дм^2 , допустимой в отсутствие ионов железа(II) в электролите, представлены на рис. 4.

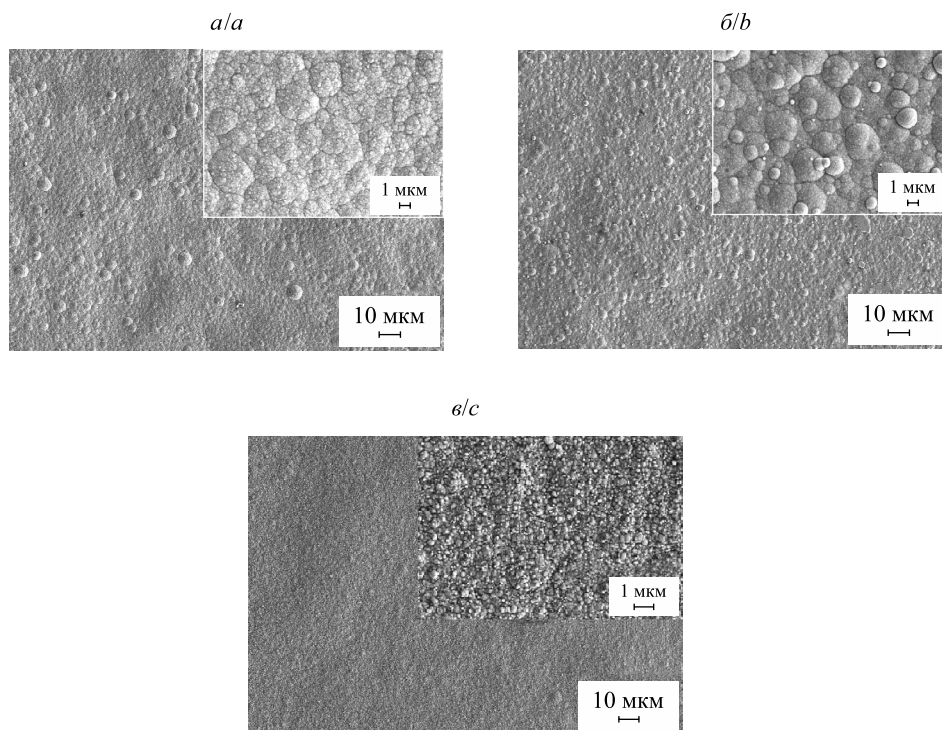


Рис. 3. СЭМ-фотографии медных покрытий, осажденных при плотности тока $0,5 \text{ А/дм}^2$:
из пирофосфатного электролита без добавок (а); из электролита с добавкой золя диоксида олова (б);
из электролита с добавками золя диоксида олова и ионов железа(II) (в)

Fig. 3. SEM images of copper coatings deposited at current density 0.5 А/дм^2 :
from pyrophosphate electrolyte without additives (a); from the electrolyte with tin dioxide sol (b);
from the electrolyte containing tin dioxide sol and iron(II) ions (c)

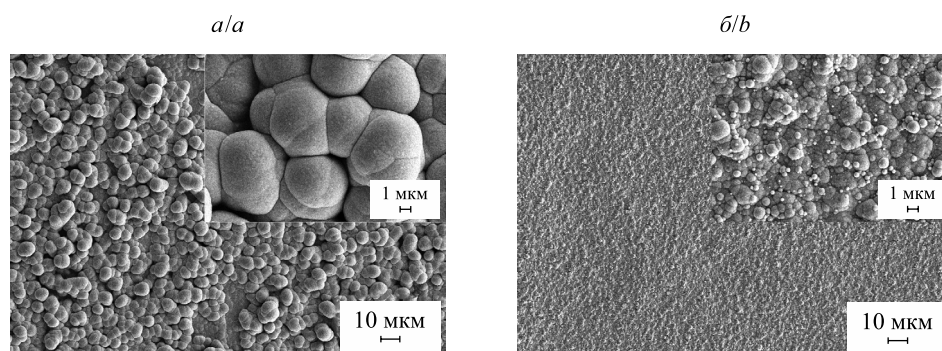


Рис. 4. СЭМ-фотографии медных покрытий, осажденных при плотности тока 1 А/дм^2
из пирофосфатного электролита без добавок (а); из электролита с добавкой золя диоксида олова (б)

Fig. 4. SEM images of copper coatings deposited at current density 1 А/дм^2
from pyrophosphate electrolyte without additives (a) and from the electrolyte containing tin dioxide sol (b)

Без добавки в электролите золя диоксида олова осаждаются значительно более крупнозернистые покрытия, чем при ее наличии (размер зерен 3–4 мкм против 0,7–1,0 мкм). Крупные зерна значительно менее плотно упакованы, что объясняет меньшую защитную способность медных покрытий, осажденных в отсутствие золя (см. рис. 4, а).

Следует отметить, что наличие золя диоксида олова и ионов железа(II) в пирофосфатном электролите меднения сказывается не только на микроструктуре и защитных свойствах покрытий, но и на их микротвердости (таблица).

Микротвердость покрытий, осажденных из электролита меднения
Microhardness of coatings deposited from copper plating electrolyte

Образец	Микротвердость, ГПа
0,5 А/дм ² в отсутствие SnO ₂ с добавкой $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л Fe ²⁺	1,60
0,5 А/дм ² в присутствии SnO ₂ с добавкой $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л Fe ²⁺	1,84
0,5 А/дм ² в отсутствие SnO ₂ и добавки Fe ²⁺	1,47

Среднее значение микротвердости покрытий, осажденных из электролита меднения с добавлением золя SnO₂ и ионов Fe²⁺, на 20 % выше, чем среднее значение микротвердости покрытий, полученных без добавок SnO₂ и ионов Fe²⁺, и на 8 % выше микротвердости покрытий, полученных из электролита меднения, содержащего ионы Fe²⁺, но в отсутствие золя SnO₂.

Заключение

Таким образом, на основе экспериментальных данных показано, что при осаждении меди из пирофосфатного электролита на электрохимически полированную сталь происходит растворение оксидной пленки железа, а затем восстановление железа(II) вместе с медью. Исследовано влияние ионов Fe²⁺ на свойства медных покрытий, полученных из пирофосфатного электролита меднения с добавкой и без добавки наночастиц золя SnO₂ в электролите. Введение добавки золя SnO₂ в электролит позволяет на порядок повысить защитную способность покрытий в случае осаждения их при плотности тока 1 А/дм², однако для достижения подобного эффекта в электролите, в котором произошло накопление ионов железа, необходимо снижать плотность тока до 0,5 А/дм². Медные покрытия, осажденные в присутствии добавки золя SnO₂ и накопленного в электролите железа(II), имеют мелкозернистую плотноупакованную микроструктуру и обладают микротвердостью на 20 % больше, чем осажденные без добавок.

Библиографические ссылки

1. Виноградов С. С. Экологически безопасное гальваническое производство. 2-е изд. М., 2002.
2. Гамбург Ю. Д., Зангари Дж. Теория и практика электроосаждения металлов. М., 2015.
3. Елинек Т. В. Успехи гальванотехники. Обзор мировой литературы за 2014–2015 гг. // Гальванотехника и обработка поверхности. 2016. Т. 24, № 4. С. 12–23.
4. Справочник по электрохимии / под ред. А. Сухотина. М. ; Л., 1981.
5. Насонова Д. И., Воробьева Т. Н. Осаждение на алюминий покрытий из пирофосфатного электролита меднения, содержащего наночастицы оксида олова(IV) // Гальванотехника и обработка поверхности. 2012. Т. 20, № 2. С. 22–31.
6. Насонова Д. И., Воробьева Т. Н., Позняк С. К. Электрохимическое осаждение покрытий Cu – SnO₂ на алюминий // Свирид. чтения : сб. ст. Минск, 2013. Вып. 9. С. 121–131.
7. Конаков А. О., Воробьева Т. Н., Насонова Д. И. Влияние золя диоксида олова на процесс электрохимического осаждения и свойства медных покрытий на стали, цинке, алюминии и их сплаве // Свирид. чтения : сб. ст. Минск, 2016. Вып. 12. С. 76–88.
8. Hocheng H., Kao P. S., Chen Y. F. Electropolishing of 316L Stainless Steel for Anticorrosion Passivation // JMEPEG. 2001. Vol. 10. P. 414–418.
9. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников : ГОСТ ЕН 9450–76. Введ. 17.12.92. Минск : Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации : Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1992.
10. Федоров Ф. С. Электрохимическое получение сверхтонких покрытий железа и их сплавов : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.05. Саратов, 2010.

References

1. Vinogradov S. S. [Ecologically safe galvanic production]. 2nd ed. Moscow, 2002 (in Russ.).
2. Gamburg Y. D., Zangari Dzh. Teoriya i praktika elektroosazhdeniya metallov. Moscow, 2015 (in Russ.).
3. Jelinek T. V. Advances in metal finishing – an assessment of the international literature 2014–2015. *Electroplat. Surf. Treat.* 2016. Vol. 24, No. 4. P. 12–23 (in Russ.).
4. Sukhotin A. (ed.). [Handbook on electrochemistry]. Moscow ; Leningrad, 1981 (in Russ.).

5. Nasonova D. I., Vorobyova T. N. Copper electroplating on aluminium from pyrophosphate electrolyte containing SnO₂ nanoparticles. *Electroplat. Surf. Treat.* 2012. Vol. 20, No. 2. P. 22–31 (in Russ.).
6. Nasonova D. I., Vorobyova T. N., Poznyak S. K. [Electrochemical deposition of Cu – SnO₂ coatings on aluminium]. *Sviridovskie chten.* : sb. statei. Minsk, 2013. Issue 9. P. 121–131 (in Russ.).
7. Konakov A. O., Vorobyova T. N., Nasonova D. I. The effect of tin dioxide sol on the process of copper electrochemical plating and the properties of copper coating on steel, zinc, aluminium and their alloy. *Sviridovskie chten.* : sb. statei. Minsk, 2016. Issue 12. P. 76–88 (in Russ.).
8. Hocheng H., Kao P. S., Chen Y. F. Electropolishing of 316L Stainless Steel for Anticorrosion Passivation. *JMEPEG*. 2001. Vol. 10. P. 414–418.
9. [Measurement of microhardness by indenting diamond tips] : GOST EN 9450–76. Introd. 17.12.92. Minsk : Interstate Council on Standardization, Metrology and Certification : Belarusian State Institute of Standardization and Certification, 1992 (in Russ.).
10. Fedorov F. S. [Electrochemical production of ultrathin coatings of iron and their alloys] : diss. ... kandidata khim. nauk : 02.00.05. Saratov, 2010 (in Russ.).

Статья поступила в редакцию 03.04.2017.
Received by editorial board 03.04.2017.