

А.Н. Попов **Логические исследования блескообразующих композиций**

Рассмотрены новые методические подходы к исследованию блескообразующих композиций применяемых при электроосаждении блестящих покрытий сплавами на основе олова и к разработке новых электролитов для электроосаждения функциональных покрытий сплавами на основе олова. Приводится классификация блескообразующих добавок, применяемых в кислых электролитах для осаждения олова и его сплавов.

Одним из существенных компонентов в современных технологиях изготовления элементов радиоэлектронного оборудования и ЭВМ последних поколений - процесс электролитического нанесения покрытий сплавами на основе олова, которые обеспечивают хорошую паяемость изделий с бескислотными флюсами, необходимую антикоррозионную защиту, выполняют ряд других специальных функций в процессе изготовления деталей и при их дальнейшей эксплуатации [1-31].

В последние годы у нас в стране и за рубежом все большее распространение находят блестящие покрытия сплавами Sn-Bi, Sn-Pb, Sn-Co и др., которые выгодно отличаются от аналогичных по составу матовых покрытий. Блестящие покрытия сплавами олова (используемые для нанесения на паяемые элементы диодов, выводы интегральных микросхем, лепестки, всевозможные контакты и т.п.) дольше, чем матовые покрытия, сохраняют способность к пайке с бескислотными флюсами (свыше 18 мес), не нуждаются в окраске, менее пористы, соответственно более коррозионно-устойчивы, значительно менее, чем матовые покрытия, подвержены иглообразованию и еще более устойчивы против «оловянной чумы» - аллотропического перехода белого α -олова в серую порошкообразную β -модификацию. Блестящие покрытия сплавом олово-свинец преимущественно используют в производстве печатных плат (ПП), в том числе многослойных прецизионных ПП (МППП). Наряду с вышеописанными преимуществами они не нуждаются в оплавлении, обязательном для матовых покрытий этим сплавом (матовые покрытия без оплавления уже через несколько дней теряют способность к пайке). Поскольку термоудар при оплавлении приводит к расслаиванию некоторых типов МППП с большим соотношением толщины платы к диаметру отверстия (h/D), применение блестящих покрытий не только упрощает и удешевляет процесс их изготовления, но и позволяет покрывать наибо-

лее сложные изделия с полным исключением их расслоения [4 - 8].

Несмотря на значительные успехи в осаждении блестящих покрытий сплавами на основе олова, совершенствование процесса требует законченной теоретической концепции формирования таких покрытий из кислых электролитов, а также теоретически обоснованных методических подходов к созданию блескообразующих композиций (БК) поверхностно-активных органических веществ (ПАОВ), особых методов поляризационных измерений (ПИ).

Уровень современной электрохимии делает возможным не только строго научно обоснованный подход к конструированию блескообразующих композиций, но и компьютерное моделирование процессов электроосаждения функциональных гальванических покрытий, а в перспективе к конструированию блескообразующих композиций. Современный полуэмпирический метод подбора компонентов БК на позволяет полностью учесть и реализовать требования микроэлектроники к электролитам осаждения блестящих покрытий сплавами на основе олова. Микроэлектроника, в свою очередь, во многом определяет уровень ключевых отраслей современного машиностроения.

Цели настоящей работы: выяснение функций типовых компонентов БК, применяемых для осаждения блестящих покрытий сплавами олова из кислых электролитов; классифицирование блескообразователей, формирование теоретической концепции процесса блескообразования; разработка методических подходов к исследованию и созданию БК.

Метод адекватного замещения. Сложность исследуемых в настоящей работе систем и ограниченность известных методов исследования требовали сочетать эксперимент с логическими методически-

ми подходами, из которых мы использовали три: 1) интерпретацию экспериментальных данных в условиях недостатка информации (неоднозначности информации); 2) метод адекватного замещения (МАЗ); 3) «подход Либиха» - «от теории к практике, являющийся приложением первого подхода применительно к формулированию конкретной теории того или иного процесса.

В первом подходе - интерпретация в условиях недостатка информации - это как бы рабочая гипотеза о функции компонента, которая проверяется по цепочке назад»: на основе гипотезы о функции компонента формулируется концепция блескообразования, закладываемая в основу прогнозирующей компьютерной модели электролита, а ее работоспособность проверяется на практике. Подтверждение прогнозирующих свойств компьютерной модели говорит о справедливости концепции блескообразования и соответственно исходной интерпретации ПИ, сделанной в условиях недостатка информации (УНИ). Интерпретации результатов эксперимента в УНИ - это традиционный путь развития науки, сложившийся задолго до осознания его сущности и тем более до изобретения компьютеров, давшего возможность ее строгой формализации. Неслучайно компьютерные системы, способные принимать решения и делать выводы в УНИ, классифицируют как обладающие элементами искусственного интеллекта.

Второй подход (МАЗ) в данной конкретной задаче сводится к замене в Б компонента или функциональной группы в компоненте к проверке адекватное действия заместителей на блескообразование при сохранении всех остальных параметров процесса. Помогая отделить все несущественные для изучаемого объекта признаки и условия, МАЗ по сути является вариантом корреляционного анализа, применение которого в электрохимии - не новость (например, [10]). Этот вариант можно классифицировать как качественно-дискретный. Классический вид корреляционного анализа также применим для исследования ДБФ-системы [11]

Два упомянутых логических подхода позволили, как показано ниже, определить функции компонентов ДБФ-систем, сформулировать концепцию блескообразования, сконструировать простейшие прогнозирующие компьютерные модели электролитов, подтвердить их работоспособность и тем показать эффективность упомянутых логико-методических подходов. Третий подход условно выделен из первого и назван по имени Либиха, который писал: «Я занимаюсь новым вопросом о происхождении идей

в науке о природе. Философы полагают, что факты рождают идеи, и в некотором смысле это верно. Но я нахожу в истории естествознания следующее: для того, чтобы понимать факты, необходимо иметь в голове некоторые идеи; глазами можно не увидеть то, что увидит разум» [12]. По сути в этой цитате и заключена наиболее правильная и продуктивная интерпретация первого подхода - создание в УНИ гипотезы с последующей ее проверкой на практике [13, 14].

Одним из недавних примеров его использования в электрохимии может быть диффузионно-адсорбционная теория Кардоса-Кругликова [15, 16]. Первый сформулировал гипотезу о диффузионно-адсорбционном механизме выравнивания, второй доказал ее соответствие реальным закономерностям выравнивания в различных процессах электроосаждения металлов и сплавов, что превратило гипотезу в успешно применяемую теорию.

В нашей работе использование «подхода Либиха» состояло в том, что помимо прямого подтверждения гипотез экспериментальными данными применялось опосредованное логическое подтверждение: на основе концепции блескообразования строилась прогнозирующая компьютерная модель электролита, работоспособность которой подтверждала не только саму гипотезу блескообразования, но и правомерность гипотез о механизме функционирования компонентов БК.

Механизмы ингибирующего действия различных блескообразующих добавок, работающих в ДБФ-системах. Касательно ингибирующего действия БД¹ необходимо подчеркнуть, что его механизмы, установленные в основном традиционными методами поляризационных измерений, важны при разработке и обосновании как концепции блескообразования, так и прогнозирующих моделей и пределов их применимости.

Нами было установлено методом ПИ, что такие БД, как коричный альдегид, бензальдегид, СТАНЕКС-ЗНЗ² (и ее модификации), НА-32С, Е-1,

¹ В настоящей работе речь идет о БД и БК, позволяющих получать блестящие осадки на шероховатой основе.

² СТАНЕКС-ЗНЗ И другие упомянутые БД содержат карбонильное соединение как основной блескообразующий агент, компоненты, дающие его водорастворимые формы (ацетали или основания Шиффа), этанол как растворитель, а также, в некоторых случаях, полимерные соединения.

НА-31С и др. [4, 6, 17] обладают эффектом «вторичного ингибирования», который обнаружен для алифатических альдегидов М.А. Лошкаревым. Суть эффекта в том, что продукты восстановления БД ингибируют катодный процесс сильнее, чем она сама. Вторичное ингибирование обнаружено нами на ртутно-капельном электроде (р.к.э.) при восстановлении ионов олова, меди и висмута, и на твердом электроде при электроосаждении олова и его сплавов [18,19].

Приняв вторичное ингибирование за классификационный признак, можно выделить три группы БД:

1. не склонные к вторичному ингибированию (спирт) или не обнаруживающие его в ДБФ-системах (АЛСОК, кретоновый альдегид и др.);
2. проявляющие явное вторичное ингибирование при неярко выраженном первичном (СТАНЕКС, коричный альдегид, НА-31С и др.);
3. склонные к почти чисто вторичному ингибированию (бензальдегид).

Добавки последнего типа по кинетическим проявлениям легко спутать с малорастворимыми в водных растворах добавками второго типа. В частности, как показывают некоторые результаты, бензальдегид оказывает и очень слабый первичный ингибирующий эффект на осаждения олова и его сплавов [6].

Роль НПАВ и формальдегида в блескообразующих композициях типа «СТАНЕКС-ЗНЗ» (ДБФ-системы). Для исследования роли НПАВ в ДБФ-системах был использован прежде всего метод МАЗ, показавший, что НПАВ как компонент БК в принципе не является необходимым, но используется почти всегда как диспергатор БД, труднорастворимых или нерастворимых в водных растворах. Кроме того, НПАВ, будучи, как правило, более слабым, чем БД, ингибитором, позволяет «буферировать» процессы адсорбции БД, регулировать ингибирующий эффект БД и БК и (при необходимости) доводить ингибирующий эффект БК до уровня, необходимого для получения блестящих осадков (за счет изменения соотношения концентраций БД и НПАВ).

При исследовании влияния формальдегида на процесс блескообразования в ДБФ-системах было показано, что, во-первых, формальдегид не является необходимым для собственно блескообразования (многие БК, разработанные в рамках нашей работы, не содержат формальдегид: АЛСОК, COSLA, все композиции для метилсульфоновых электро-

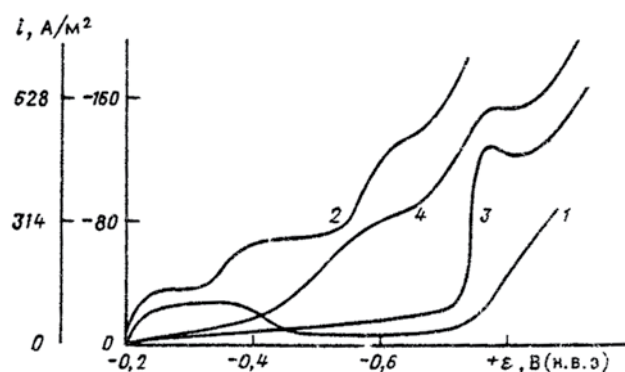


Рис. 1. Катодные поляризационные кривые при электроосаждении олова и сплава олово - висмут в присутствии ПАОВ. Основной состав, г/л: 1,2- H_2SO_4 - 100; $SnSO_4$ - 42; НПАВ LEVIAN - 10; БД «АВ» -4,5; 3,4 - H_2SO_4 -100; $SnSO_4$ - 20; $Bi_2(SO_4)_3$ - 1; НПАВ Синтанол ДС-10 - 2,5; БД «АЛСОК» - 6 мл/л. Добавка 37%-ного раствора формальдегида, мл/л: 1,3 — 0; 2 - 20; 4 - 4

литов), а во-вторых, во всех БК он выполняет роль деингибирующей добавки (рис. 1) [6, 19-21].

Использование формальдегида в БК, видимо, необходимо для предотвращения полной блокады целевого процесса при применении сильноингибирующих БД и для снижения во всех случаях включения ПАОВ в катодный осадок [13]. Использование данных о функциях отдельных компонентов БК типа ДБФ позволило разработать ряд оригинальных БД, на основе каждой из которых создана серия электролитов для осаждения олова и его сплавов. Первой из этих отечественных БД, нашедшей широкое применение в промышленности, явилась добавка СТАНЕКС. Ее модификация СТАНЕКС-2НЗ используется для осаждения блестящих покрытий сплавами олово - висмут и олово - кадмий, а СТАНЕКС-ЗНЗ - для осаждения сплавов олово - свинец и олово - кобальт; с 1983 г. успешно работает на многих предприятиях России и за рубежом, обеспечивая значительный экономический эффект [4,6,22- 25].

Классификация блескообразующих добавок, применяемых в ДБФ-системах. Применение обычных методов ПИ и МАЗ при исследовании роли БД в процессе осаждения блестящих покрытий сплавами на основе олова в ДБФ-системах показало:

- почти все БД, разработанные для ДБФ-систем, способны обеспечивать в кислых электролитах блестящие покрытия большинством известных сплавов олова. Специфическая «доводка» БД для

конкретного сплава необходима лишь для того, чтобы оптимизировать технологические характеристики электролита;

- почти все БД хотя бы в узком интервале плотности тока могут формировать блестящие покрытия и в отсутствие формальдегида и НП АВ, что свидетельствует об их определяющей роли в БК;
- поскольку в этой работе мы рассматриваем БД и БК, позволяющие осаждать блестящие покрытия на шероховатой основе, все БД, как показал МАЗ, должны являться выравнивающими агентами, действующими по механизму истинного выравнивания Кардоса - Крутикова;
- как показал МАЗ, природа БД может быть практически любой, важен определенный ингибирующий эффект.

По характеру влияния на кинетику катодного процесса и свойства электролитов исследованные БД можно разделить на три основные группы:

1. сильноингибирующие (коричный и другие ароматические альдегиды, СТАНЕКС, «Н», «НА» и др.), среди которых есть как имеющие смешанный механизм действия, так и вторичный (бензальдегид);
2. слабоингибирующие (АЛСОК, COSLA-A2, COSLA-A3, кротонный альдегид, ацетальдегид, бензиловый спирт и др.);
3. сверхслабоингибирующие (ацетил-ацетон).

По нашему мнению, все БД, работающие в рамках ДБФ-систем, - ингибиторы. Эта посылка существенна для рассмотренной ниже концепции блескообразования и для построения на ее основе прогнозирующих компьютерных моделей способных разрабатывать новые БК. Возражений против такой посылки три. Во-первых, ингибирующий эффект некоторых БД второй группы показан нами только при потенциалах выше - 0,5 В (везде н. в. э.). В рабочем интервале (-1,0 ± 0,5 В) он маскируется выделением водорода, а ингибирование восстановления ионов олова (2+) на р.к.э. может восприниматься как непоказательное ввиду специфичности электрода. Во-вторых, бензальдегид (БД первой группы), в чистом виде вообще не ингибирует катодный процесс. В-третьих, ацетилацетон (третья группа БД) не проявляет себя как ингибитор ни в чистом виде, ни в составе БК.

С целью выяснения причины этих исключений из найденного общего правила было подробно изучено поведение упомянутых добавок в ДБФ-системах.

В качестве модельных в большинстве случаев использовали электролиты для осаждения блестящих покрытий оловом.

Установлено, что бензальдегид (БА) в составе БК - сильный ингибитор вторичного действия, которое проявляется только при потенциалах, достаточно низких для его восстановления и достигаемых только в присутствии неионогенных ПАВ [6]. Возможно, без НП АВ он просто слишком плохо растворим в воде (даже при введении в виде спиртового раствора). Ацетилацетон проявляет себя как ингибитор на вторые сутки после приготовления электролита с полной БК, возможно, в результате медленного формирования им БД с НП АВ (рис. 2).

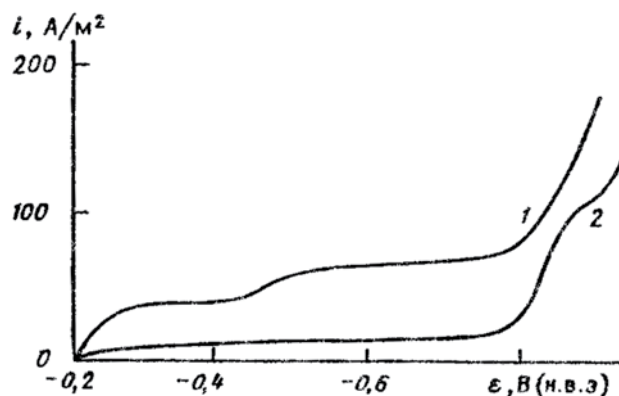


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые при электроосаждении олова в электролите, г/л: H_2SO_4 - 100; $SnSO_4$ - 40; НП АВ Синтанол ДС-10 - 3; ацетилацетон (АА) - 5; формальдегид 37%-ный раствор - 4 мл/л. 1 - электролит свежеприготовленный; 2 - через 3 суток

Концепция процесса блескообразования при осаждении покрытий на основе олова из кислых электролитов с ДБФ-системой. По нашему мнению, механизм формирования блестящих электролитических покрытий металлами и сплавами может меняться в зависимости от природы покрытия, БК, электролита, металла основы и т.д. Предлагаемая концепция относится только к кислым электролитам, олову и его сплавам, ДБФ-системам, шероховатой основе. В этих условиях БК должна содержать БД, образующую в водной среде истинный или коллоидный раствор, обладающую выравнивающей способностью и обеспечивающую определенную степень торможения процесса осаждения.

Выравнивающая способность БК необходима для получения гладкой поверхности из исходной ше-

роховатой, а определенная степень ингибирования обеспечивает равновероятность зарождения: кристаллических, зародышей во всей зоне кристаллизации, что и приводит к формированию блестящих покрытий.

Разработка прогнозирующей модели электролита для осаждения блестящих покрытий сплавом олово - свинец. Наличие рабочей гипотезы о процессе блескообразования позволяет разрабатывать прогнозирующую модель электролита для блестящих покрытий сплавом, например олово - свинец, т.е. подойти к машинному конструированию БК. Подтверждение работоспособности такой модели «по Либиху» - показатель правильности концепции блескообразования и трактовки экспериментальных данных, на основе которых она сформулирована.

В основу прогнозирующей нами положена тренажерная модель электролита, которая позволяет имитировать рост осадка на экране монитора при необходимости в масштабе реального времени, причем по окончании процесса на экран выводятся состав сплава, его выход по току, толщина покрытия. Структура поверхности видна по кромке «выросшего» осадка: матовый (шероховатый) или блестящий (ровный). Параметры электролиза и состав электролита вводит пользователь, а выходные параметры соответствуют реальному осадку, полученному из реального электролита. Математической основой модели является закон Фарадея, регрессионные уравнения (или иные функции), связывающие выходные параметры с входными, и специальная функция морфологии $(O + Y)/X$, определяемая отношением суммы концентраций компонентов БК, ослабляющих ингибирующий эффект БД, к концентрации БД. По экспериментально определенным критическим значениям этой функции и заданному составу электролита ЭВМ определяет структуру осадка (матовый или блестящий) и «рисует» соответствующий профиль покрытия. Графическое ядро модели для языка BASIC Версия 2.0 и GW-BASIC (Искра 1030, Истра IBM PC XT/AT 286) строится на операторах LINE, а для языков BASIC V.2. BASIC-PIUS (процессор КР 580 ВМ80А, применяемый в ряде отечественных бытовых ЭВМ) на парных операторах PLOT & LINE:

```

    GWBASIC
    460 FOR I = E 70 K
    470 LINE (I,W) - (1,150)
    480 NEXT
    ...
  
```

```

    BASIC-PLUS
    90 FOR I = E 70 K
    100 PLOT I, W, 1
    110 LINE 1,40
    120 BEEP 0.005, - 1
    130 NEXT
  
```

Сами по себе тренажерные модели, составляемые на основе регрессионных уравнений для уже разработанных электролитов, могут быть использованы как на предприятиях, осваивающих новые электролиты, так и для коммерческой рекламы новых процессов.

Основная идея, заложенная в прогнозирующую модель, заключается в том, что при наличии у БД выравнивающей, а значит, и ингибирующей способности ее необходимая концентрация тем больше, чем меньше степень ингибирования (СИ) - специальный критерий, характеризующий ингибирующую способность определенного количества добавки:

$$СИ = (i_{д, пр} - i_{а, пр}) 100\% / i_{д, пр}, \quad (1)$$

где СИ - степень ингибирования, %; $i_{д, пр}$ - предельный диффузионный ток сплава олово - свинец (плотность тока) в стандартном электролите (тетрафторборат олова - 2,5 мМ/л; тетрафторборат свинца - 2,5 мМ/л; кислота тетрафторборная свободная - 150 г/л) : $i_{а, пр}$ - предельный адсорбционный ток в присутствии фиксированного количества БД (1 мл/л).

Помимо степени ингибирования были изучены другие аналогичные характеристики ингибиторных свойств БД: $i_{а, пр}$ и КИ = $i_{а, пр} / i_{д, пр}$. Для двух серий БД (индивидуальные вещества и смеси) были построены зависимости.

$$C_6 = f(СИ), \quad (2)$$

$$C_6 = f(КИ), \quad (3)$$

$$C_6 = (i_{а, пр}), \quad (4)$$

$$C_{мин} = f/(СИ), \quad (5)$$

$$C_{мин} = f/(КИ), \quad (6)$$

$$C_{мин} = f/(i_{а, пр}), \quad (7)$$

$$\sigma C_6 = f/(СИ), \quad (8)$$

$$\sigma C_6 = f(КИ), \quad (9)$$

$$\sigma C_6 = f/(i_{а, пр}), \quad (10)$$

$C_6, C_{мин}$ - средняя и минимальная концентрации БД в электролите, обеспечивающие осаждение блестящих покрытий из стандартной БК (25 г/л НПАВ АЛМ-10 + 10 мл/л 37%-ного раствора формальдегида в воде) при определенной плотности, тока; $\sigma C_6 = C_6 - C_{мин}$. По разработанной нами программе «Line 10» для зависимостей (2) - (10) были рассчитаны коэффициенты линейных уравнений вида (11), представляющих эти зависимости в виде аналитических выражений

$$y = a + bx \quad (11)$$

с одновременным расчетом коэффициентов линейной корреляции R. В соответствии с опытом применения корреляционного анализа в электрохимии (работы Ю.И. Кузнецова), удовлетворительной

считалась аппроксимация при $R > 0,9$ (для уровня значимости $p = 0,1$). Это требование согласуется с критическим значением $R(k)$ [26, 27].

Так, для серии сложных добавок (в эту серию входили и индивидуальные вещества, вводимые в виде спиртовых растворов): коричневый, салициловый, бензальдегид, COSLA-A3T, МХТИ-М4, СТАНЕКС-ЗНЗ, оптимальными в отношении величины R оказались зависимости (12) и (13):

$$C_0 = 39,79 - 0,40(CI); \quad R = 0,91, \quad (12)$$

$$C_{\min} = 33,01 - 0,35(CI); \quad R = 0,91, \quad (13)$$

Соотношения (8) - (10) было невозможно использовать в структуре прогнозирующих компьютерных моделей электролитов из-за неудовлетворительных значений R в обеих сериях БД. На основе соотношений (2) и (5) для первой и второй серий БД были разработаны прогнозирующие модели MODEL-1 и MODEL-2, позволяющие имитировать рост осадков сплава ПОС из неисследованных электролитов с автоматическим выбором средней концентрации БД по величине СИ, определенной для неисследованной добавки.

Для того чтобы прогнозирующая модель достаточно адекватно отражала свойства реального электролита необходимо, чтобы БД обладала ингибирующими и выравнивающими свойствами и притом имела и свойства первичного ингибитора, будучи для этого достаточно растворима без НПАВ. Так, например, свойства электролита на основе бензальдегида или БД Е-1 [23], содержащей бензальдегид, не могут быть достаточно точно прогнозированы; не могут быть на их основе получены соотношения (2) - (10). Это связано с тем, что критерии ингибирования (СИ) определяются в растворах без НПАВ, а последние сдвигают потенциал электрода в область, где проявляется вторичное ингибирующее действие упомянутых добавок. Программы MODEL-1 и MODEL-2 предполагают, что регрессионные уравнения

$$BT, \% = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (14)$$

$$\%Pb = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (15)$$

где $BT\%$ — выход сплава по току, $\%Pb$ — его состав, а x_1 - параметры процесса электролиза, не изменяются от природы добавки. Это допущение, принятое для первой простейшей прогнозирующей модели, делает нежелательным прогнозирование при ее помощи свойств БД, сильно отличающейся по природе от БД COSLA-A3, для которой были получены соотношения (14) и (15), входящие в структуру программ MODEL-1 и MODEL-2 (это не касается про-

гнозирования блескообразующих свойств новых добавок, а лишь состава покрытия и его выхода по току).

Работоспособность программы MODEL-2 проверяли путем прогнозирования свойств электролитов на основе нестандартных (бракованных) партий БД COSLA-A3T. Так, при стандартной концентрации добавки 18 мл/л (возможный интервал 13-20 мл/л) прогнозирующая модель рекомендовала для одной из нестандартных БД концентрацию 3,92 мл/л (СИ = 89%). Практика показала, что при концентрации 4 мл/л эта БД действительно обеспечивает блескообразующие свойства БК. Без помощи прогнозирующей модели блескообразующие свойства этой добавки вообще не были обнаружены.

Таким образом, простейшие прогнозирующие модели могут быть использованы как для разработки новых БК, так и для контроля качества БД в процессе их производства.

Литература:

1. Лашко СВ., Лашко Н.Ф. Пайка металлов. Изд., 4-е перераб. и доп. М.: Машиностроение, 1988. 876 с.
2. Вирбилис С. Гальванотехника для мастеров: справ, изд. / Пер. с польск. под ред. Иванова А.Ф. М.: Металлургия, 1990. 208 с.
3. Kudryavtsev V.N., Tjutina K.M., Popov A.N., et al. // Plating and Surface Finish. 1992. V. 79. N°7. P. 57.
4. Прикладная электрохимия: Учебник для вузов / Под ред. д-ра техн. наук проф. А.П. Томилова, Изд., 3-е перераб. М.: Химия, 1984. 520 с.
5. Тютина К.М., Попов А.Н., Кудрявцев Н.Т., Шепелева Е.В. // Защита металлов. 1980. Т. 16. N°4. С. 505.
6. Попов А.Н., Тютина К.М., Вальдес А.П., Шапкин Н.И. // Интенсификация электрохимических процессов. Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1984. Вып. 131. С. 78
7. Тютина К.М., Попов А.Н., Кудрявцев Н.Т., Болдырева Л.А. // Защита металлов. 1979. Т. 15. N°5. С. 611.
8. Тютина К.М., Космодамианская Л.В., Попов А.П. и др. // Тез. докл. ла 3-й нац. конф. «Коррозия и защита от коррозии», с междунар. участием. Болгария, Варна. 1982. Реф.110. С. 89.
9. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352 с.
10. Кузнецов Ю.И., Розенфельд И.Л., Дуброва М.М. // Защита металлов. 1980. Т. 16. N° 4. С. 446.
11. Попов А.Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева. 1980. 153 с.
12. Aus Justus Libia's und Friedrich Wohler's Briefwechsel inden Jahren 1829-1873, Herb. won R. Schwarz-Weinheim. 1958. S. 313-314. Brief 29. V, 1. 1865.