

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 68.35.Gy, 68.55.J-, 68.55.Nq, 68.60.Bs, 81.05.uj, 81.15.Pq, 81.40.Pq

Влияние частиц ультрадисперсных алмазов на структуру и свойства электролитических никелевых покрытий

В. В. Титаренко, В. А. Заблудовский

*Днепропетровский национальный университет
железнодорожного транспорта имени академика В. Лазаряна,
ул. Акад. Лазаряна, 2,
49010 Днепропетровск, Украина*

В работе рассмотрено влияние частиц ультрадисперсных алмазов на структурообразование и эксплуатационные свойства композиционных электролитических покрытий на основе никеля, полученных с помощью постоянного и импульсного токов. Результаты исследований показали, что при импульсных режимах электроосаждения формируются мелкозернистые, плотноупакованные покрытия, имеющие более неравновесную структуру роста с большей плотностью распределения частиц ультрадисперсного алмаза в покрытии, что повышает микротвёрдость и износостойкость никелевых композиционных электролитических покрытий.

Ключевые слова: частицы ультрадисперсных алмазов, композиционные покрытия на основе никеля, структура, механические свойства.

У роботі розглянуто вплив частинок ультрадисперсних діамантів на структуроутворення й експлуатаційні властивості композиційних електролітичних покриттів на основі нікелю, одержаних за допомогою постійного й імпульсного струмів. Результати досліджень показали, що при імпульсних режимах електроосадження формуються дрібнозернисті, щільноупаковані покриття, що мають більш нерівноважну структуру росту з біль-

Corresponding author: Valentyna Vasilivna Tytarenko
E-mail: dudkina2@ukr.net

*Dnipropetrovsk National University of Railway Transport Named After Academician
V. Lazaryan, 2 Academician Lazaryan Ave., 49010 Dnipropetrovsk, Ukraine*

Please cite this article as: V. V. Tytarenko and V. A. Zabudovskyy, The Effect of Superdispersed Diamond Particles on the Structure and Properties of Electrolytic Nickel Coatings, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 38, No. 4: 519–529 (2016) (in Russian), DOI: 10.15407/mfint.38.04.0521.

шою щільністю розподілу частинок ультрадисперсного діаманту в покритті, що підвищує мікротвердість і зносостійкість ніклевих композиційних електродіттичних покриттів.

Ключові слова: частинки ультрадисперсних алмазів, композиційні покриття на основі нікелю, структура, механічні властивості.

The paper considers the influence of the dispersed particles of ultrafine diamonds on the structure and performance of the nickel-based composite electrolytic coatings obtained by the continuous and pulsed currents. The results show that the pulsed modes of electrodeposition forms fine-grained, close-packed coatings having a non-equilibrium structure of growth with a larger density of ultrafine diamond particles in coating that increases the microhardness and wear resistance of nickel-composite electroplating coatings.

Key words: ultrafine diamond particles, nickel-based composite coating, structure, mechanical properties.

(Получено 3 октября 2015 г.; окончат. вариант — 6 февраля 2016 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Нанесение электролитических никелевых покрытий является одним из способов защиты металлических изделий от коррозии и абразивного изнашивания в процессе эксплуатации. Одним из перспективных методов улучшения эксплуатационных свойств электролитического никеля является создание композиционных электролитических покрытий (КЭП), заключающееся в соосаждении металлической основы и упрочняющих дисперсных частиц второй фазы [1–6]. Растущий в последнее время интерес к нанокомпозиционным покрытиям вызван возможностью получения материалов с уникальными физико-химическими свойствами. Особый интерес представляют КЭП с упрочняющими частицами, относящимися к классу сверхтвёрдых материалов, такими как ультрадисперсный алмаз (УДА).

Сверхтвёрдые материалы кроме высокой твёрдости обладают высокими износостойкостью, теплопроводностью, коррозионной устойчивостью и низким коэффициентом трения [2]. Сравнительный анализ композиционных электролитических покрытий микро- и нанокристаллического никеля, проведённый в работе [6], показал повышение твёрдости и износостойкости микрокристаллических никель-алмазных композиционных покрытий по сравнению с чистыми микрокристаллическими никелевыми покрытиями. Введение наноалмазов детонационного синтеза в раствор электролита никелирования позволило увеличить микротвёрдость покрытий в 2–3,5 раза, износостойкость — в 3–6 раз и уменьшить пористость покрытий в 3–4 раза [3]. В более ранних работах [7–11] нами также

было отмечено повышение эксплуатационных свойств КЭП на основе никеля по сравнению с покрытиями из чистого электролитического никеля.

Повышение твёрдости и износостойкости покрытий в данной работе достигалось за счёт использования частиц ультрадисперсных алмазов и импульсных режимов электроосаждения. Известно, что режимы тока, отличающиеся от постоянного, дают более широкие возможности управлять структурой и свойствами формирующегося покрытия. Необходимо отметить, что количество работ, посвящённых исследованию влияния частиц ультрадисперсных алмазов на структуру и свойства электролитических покрытий, полученных при нестационарных режимах электролиза, достаточно ограничено. В работе [11] нами было рассмотрено влияние параметров импульсного тока на содержание и распределение соосаждённых частиц наноалмаза в поверхностных слоях никелевых покрытий. Установлено, что преимущественная ориентировка зёрен никелевых покрытий определяется не только режимом электроосаждения, но и концентрацией частиц УДА в покрытии. Целью данной работы является исследование влияния частиц ультрадисперсных алмазов на структуру роста в поперечном сечении, морфологию поверхности, тонкую структуру и механические свойства электролитических никелевых покрытий, полученных с помощью импульсного тока.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА

Электроосаждение композиционных покрытий проводили из сульфатного электролита никелирования следующего состава: $\text{Ni}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — 300 г/л, H_3BO_3 — 30 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — 50 г/л, pH — 5. Концентрация частиц УДА ($C_{\text{УДА}}$) в водном растворе электролита изменялась от 0 до 2 г/л. Осаждение проводили при температуре 293–298 К прямоугольными импульсами тока с частотой $f = 50$ Гц, скважностью импульсов Q от 2 до 50, длительностью импульсов $t_{\text{и}}$ от 10 мс до 0,4 мс и средней плотностью тока $j_{\text{ср}} = 100$ А/м². Сравнение проводили с композиционными никелевыми покрытиями, полученными с помощью постоянного тока. Микроструктуру плёнок никеля исследовали с помощью оптического микроскопа «МИМ-8». Торцевые шлифы, для металлографических исследований получали механической полировкой. Для выявления структуры поперечного сечения покрытия травились в 50% растворе азотной кислоты в течение 10–15 с. Микротвёрдость покрытия измеряли на микротвёрдомере ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,196 Н. Испытания образцов на износ проводили на машине трения с возвратно-поступательным движением образцов в условиях сухого трения под нагрузкой 1,7 Н со скоростью 0,32 м/с. Пара тре-

ния — сталь 45—покрытие никеля. Элементный состав поверхности покрытия определяли микрорентгеноспектральным анализом с помощью растрового электронного микроскопа JSM-64901LV (Япония) с энергодисперсионным спектрометром INCA PENTAх3 (OXFORD Instruments). Для исследования фазового состава и тонкой структуры плёнок никеля использовали рентгеновское оборудование — дифрактометр ДРОН-2.0 с применением сцинтилляционной регистрации рентгеновских лучей. Съёмка на фазовый состав никелевых плёнок осуществлялась в монохроматизированном CuK_α -излучении. Среднюю величину блоков мозаики и микроискажений определяли методом аппроксимации [12]. В качестве эталона применяли отожжённый никель. Плотность дислокаций оценивалась по истинному физическому уширению дифракционной линии. Период кристаллической решётки определяли по видимому максимуму дифракционной линии с учётом её ширины и поправки на геометрию съёмки.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

К эффективным параметрам оценки КЭП на микроуровне относятся концентрация дисперсной фазы в покрытии ($C_{\text{УДА}}$), среднее расстояние между частицами дисперсной фазы в покрытии (\bar{l}), отношение поверхности, занимаемой дисперсной фазой (S_d), и поверхности, на которой частицы распределены (S). Параметр S/S_d описывает степень заполнения поверхности частицами дисперсной фазы и может быть выражен в процентах.

Результаты микрорентгеноспектрального анализа и проведённые расчёты показали, что композиционные никелевые покрытия, полученные с помощью импульсного тока, характеризуются более высокой плотностью распределения частиц УДА на поверхности. Кроме того, степень заполнения поверхности частицами УДА почти в два раза больше, по сравнению с композиционными никелевыми покрытиями, полученными с помощью постоянного тока (табл. 1).

При электроосаждении композиционных никелевых покрытий на постоянном токе из сернокислого электролита возможности управления микроструктурой очень ограничены. Использование импульсных режимов электроосаждения из данного электролита позволяет в значительно больших пределах управлять структурой, а, следовательно, и свойствами никелевых покрытий.

Согласно рентгеноструктурному анализу при осаждении никелевых КЭП на постоянном токе плотностью 100 А/м^2 формируется равновесная, малодефектная структура (табл. 2). Тонкая структура композиционных никелевых покрытий, полученных при импульсных режимах электроосаждения, изменяется в зависимости от параметров импульсного тока (данные зависимости приведены в табл.

ТАБЛИЦА 1. Влияние режимов осаждения на содержание и распределение соосаждённых частиц УДА в никелевом покрытии.**TABLE 1.** Influence of deposition conditions on the content and distribution of co-deposited ultrafine diamond (UFD) particles in the nickel coating.

Режим осаждения				$C_{\text{УДА}}$, % вес.	S_d/S , %	\bar{l} , мкм
	j , А/м ²	f , Гц	Q			
Постоянный ток		–	–	16–30	10,8	8,04
Импульсный ток	100	50	2	17–33	11,3	6,64
			25	19–34	11,9	5,89
			50	35–43	12,4	4,69

2). Исследования показали, что при увеличении скважности импульсов тока от 2 до 50 и фиксированной частоте следования импульсов 50 Гц период кристаллической решётки никеля уменьшается, а величина микроискажений и плотность дислокаций увеличивается. Для режимов импульсного тока частотой 50 Гц наименьший размер блоков мозаики достигал 80 нм при скважности импульсов тока 50. Композиционным никелевым покрытиям, полученным при этих же режимах, соответствовала наибольшая величина плотности дислокаций, равная $8,5 \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$, и величина микроискажений — $1,38 \cdot 10^{-3}$. Уменьшение размеров блоков мозаики при увеличении скважности импульсов от 2 до 50 вызвано увеличением перенапряжения кристаллизации, что приводит к более неравновесному процессу кристаллизации, а также к уменьшению выхода металла по току, что видно из табл. 2.

При введении добавки частиц УДА в водный раствор электролита концентрацией 2 г/л наблюдается увеличение катодного перенапряжения от 0,63 В до 0,77 В для режима осаждения с помощью постоянного тока плотностью 100 А/м². Для режима осаждения с помощью импульсного тока ($j_{\text{cp}} = 100 \text{ А/м}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 50$, $t_{\text{и}} = 0,4 \text{ мс}$) максимальное значение перенапряжения составляет порядка 1,00 В. При увеличении катодного перенапряжения структура плёнок становится более неравновесной: происходит увеличение микроискажений, плотности дислокаций, уменьшение размера блоков мозаики (см. табл. 2).

Прерывистый характер импульсного тока и увеличение скважности импульсов тока обуславливают высокие мгновенные плотности тока в импульсах ($j_{\text{max}} = 5000 \text{ А/м}^2$), и, следовательно, разряд ионов никеля при более высоких значениях катодного перенапряжения ($\cong 1,00 \text{ В}$). Такой процесс способствует увеличению скорости образования кристаллических зародышей и формированию мелкокристаллической структуры покрытия.

Смещение катодного потенциала в электроотрицательную об-

ТАБЛИЦА 2. Влияние режимов электроосаждения на тонкую структуру композиционных никелевых покрытий: $C_{\text{УДА}}$ — концентрация частиц УДА в покрытии, a — период кристаллической решётки, D — размер блоков мозаики, ρ — плотность дислокаций, $\Delta a/a$ — относительная микродеформация кристаллической решётки, H_{μ} — микротвёрдость, ВТМ — выход по току металла.

TABLE 2. Influence of electrodeposition conditions on the fine structure of composite nickel coatings: $C_{\text{УДА}}$ —concentration of UFD particles in the coating, a —period of the crystal lattice, D —mosaic block size, ρ —density of dislocations, $\Delta a/a$ —relative microdeformation of lattice, H_{μ} —microhardness, ВТМ—metal recovery current.

Режим осаждения	j , А/м ²	f , Гц	Q	a , Å	D , нм	$\rho \cdot 10^{14}$, м ⁻²	$\Delta a/a$, $\times 10^{-3}$	ВТМ, %	H_{μ} , МПа	Средний износ, мг/ч
Постоянный ток		—	—	3,5206	84	7,9	1,30	87	1800	1,8
Импульсный ток	100		2	3,5197	83	8,1	1,33	78	2530	1,3
		50	25	3,5179	81	8,2	1,36	77	2795	1,0
			50	3,5140	80	8,5	1,38	65	3177	0,6

ласть с увеличением концентрации частиц дисперсной фазы в водном растворе электролита и, соответственно, их содержания в покрытии изменяет морфологию поверхности композиционных электролитических покрытий — покрытие формируется более мелкозернистым и плотноупакованным (рис. 1).

Из микрофотографий торцевых шлифов видно, что в сернокислом электролите никелирования, не содержащем частицы УДА, на постоянном токе плотностью 100 А/м² формируется в поперечном сечении столбчатая структура никеля (рис. 2, а). Это связано с начальными стадиями электрокристаллизации, при которых образовавшиеся в момент включения тока зародыши начинают расти посредством взаимного «выклинивания», которое предопределяет большую скорость роста в направлении, перпендикулярном к подложке и малую — в параллельном. При импульсном режиме электроосаждения ($f = 50$ Гц, $Q = 50$) с той же средней плотностью тока, что и для постоянного (100 А/м²) характер роста в поперечном сечении не изменяется — наблюдается также столбчатая структура, (рис. 2, в), но сечение столбиков уменьшается, что говорит о более неравновесных условиях роста.

Из сравнения торцевых шлифов никелевых композиционных покрытий, осаждённых при тех же режимах постоянного и импульсного тока из водного раствора электролита никелирования, содержащего частицы УДА (о чём можно судить по наличию темных включений в покрытии), видно, что структура никелевых КЭП

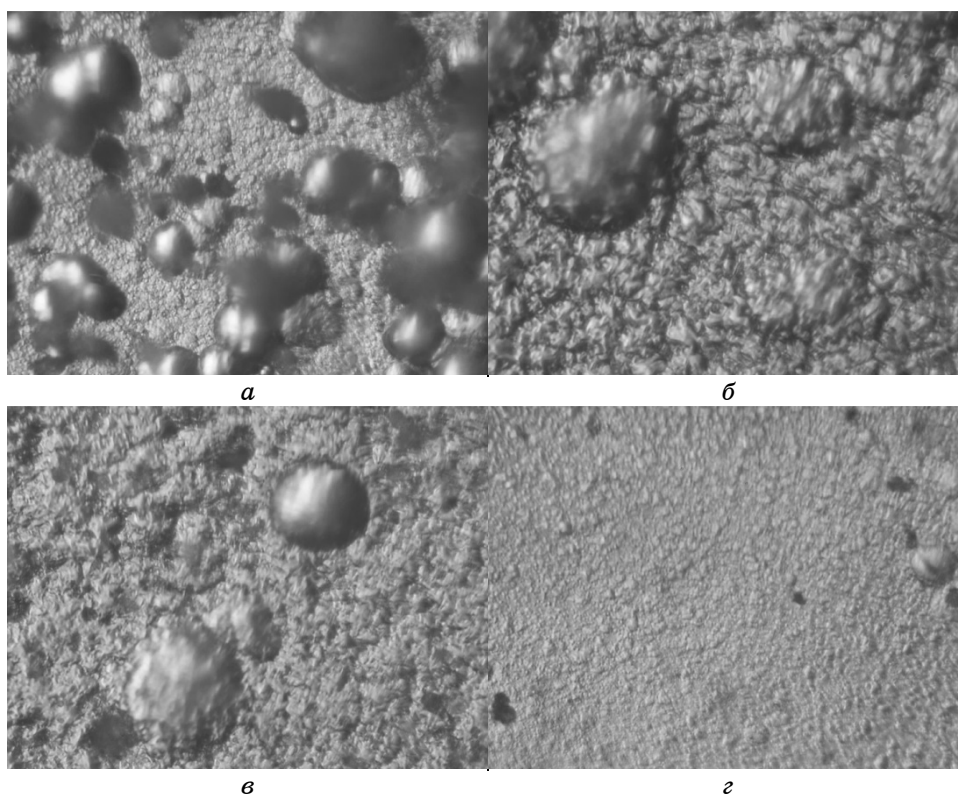


Рис. 1. Морфология поверхности композиционных электролитических никелевых покрытий: постоянный ток ($j = 100 \text{ A/m}^2$) (а), импульсный ток ($j_{\text{cp}} = 100 \text{ A/m}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$) — $Q = 2$ (б), $Q = 25$ (в), $Q = 50$ (г) ($\times 600$).

Fig. 1. The surface morphology of composite electrolytic nickel coatings: direct current ($j = 100 \text{ A/m}^2$) (a), pulse current ($j_{\text{avg}} = 100 \text{ A/m}^2$, $f = 50 \text{ Hz}$) with $Q = 2$ (б), $Q = 25$ (в), $Q = 50$ (г) ($\times 600$).

в поперечном сечении изменяется на микрослоистую (рис. 2, б, г).

Частицы УДА, обладая сильными абсорбционными свойствами, перемещаясь в водном растворе электролита в направлении катода, адсорбируются на его поверхности, приводя тем самым к уменьшению его активной поверхности и пассивации. Скорость роста граней достаточно большая только в случае чистой катодной поверхности, а в случае пассивированной поверхности нижележащего микрослоя её величина будет значительно меньше. Поэтому в условиях замедленного роста уже сформировавшегося микрослоя, возможно появление и рост новых зародышей, что и является причиной послойного роста. Таким образом, изменение структуры в поперечном сечении от столбчатой к микрослоистой структуре вызвано пассивиру-

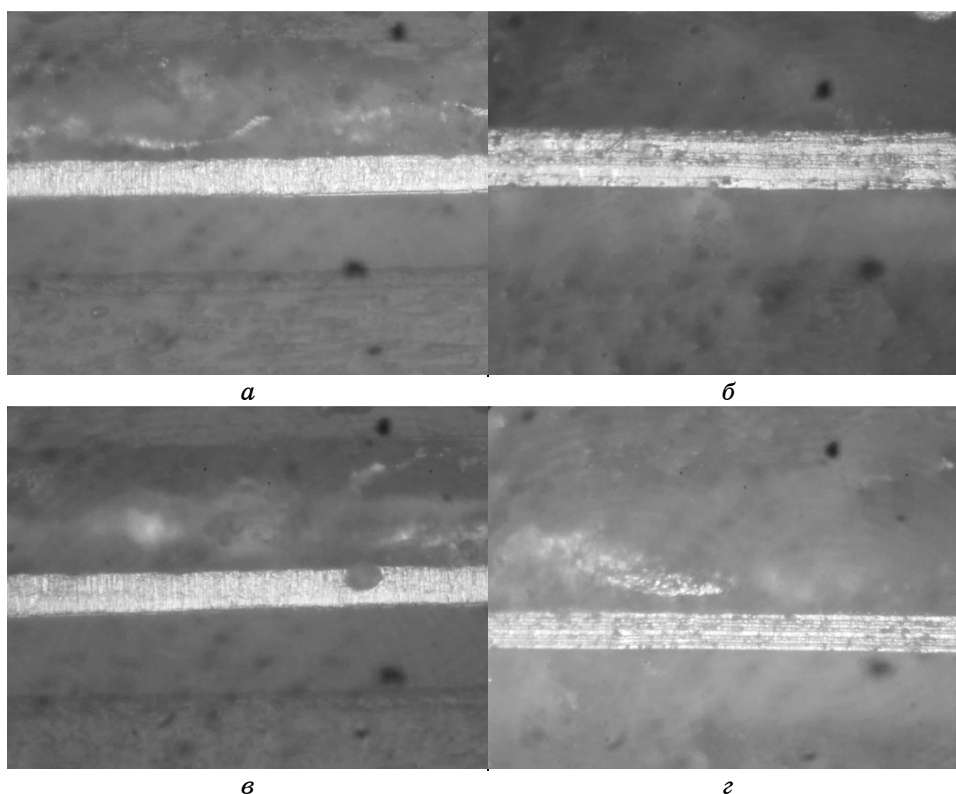


Рис. 2. Структура никелевого покрытия в поперечном сечении: постоянный ток ($j = 100 \text{ А/м}^2$) (а, б), импульсный ток ($j_{\text{ср}} = 100 \text{ А/м}^2$, $f = 50 \text{ Гц}$, $Q = 50$) (в, г); Ni (а, в), Ni + УДА (2 г/л) (б, г) ($\times 600$).

Fig. 2. The structure of the nickel coating in cross section: direct current ($j = 100 \text{ A/m}^2$) (a, б), pulse current ($j_{\text{avg}} = 100 \text{ A/m}^2$, $f = 50 \text{ Hz}$, $Q = 50$) (в, г); Ni (a, в), Ni + UFD (2 g/l) (б, г) ($\times 600$).

ющим воздействием частиц УДА на катодную поверхность.

Из сравнения структуры в поперечном сечении композиционных электролитических никелевых покрытий, содержащих частицы УДА (рис. 2, б, г), следует, что при импульсных режимах электроосаждения (рис. 2, г) подвод частиц УДА к поверхности катода является более равномерным по сравнению с режимом электроосаждения с помощью постоянного тока (рис. 2, б), о чем свидетельствует регулярно повторяющаяся толщина микрослоёв.

Уменьшение толщины каждого микрослоя от 4 мкм до 2 мкм при переходе от режима осаждения с помощью постоянного тока к импульсному режиму электроосаждения вызвано увеличением скорости подвода частиц УДА к поверхности катода. Это объясняется аб-

сорбционным взаимодействием частиц УДА, как с ионами осаждаемого металла, так и с молекулами водорода. Об увеличении водородного тока, а, следовательно, и скорости соосаждения частиц УДА при импульсном режиме электроосаждения, свидетельствует уменьшение выхода по току металла (см. табл. 2).

Изменения структуры покрытия сказываются на механических свойствах композиционных никелевых покрытий, например, на микротвёрдости и износостойкости. По результатам измерений микротвёрдости и испытаний образцов на износ (табл. 2) покрытия никеля, электроосаждённые с помощью постоянного тока, за 5 часов износа теряют 10% своей массы.

При переходе от режима осаждения с помощью постоянного тока к импульсному режиму осаждения ($f = 50$ Гц, $Q = 2$) микротвёрдость композиционных никелевых покрытий увеличивается на 35–40%, а износ составляет 7%. При увеличении скважности импульсов тока от 2 до 50 микротвёрдость увеличивается на 20–25%, а износ уменьшается до 3%.

Таким образом, проведённые исследования показали, что структура и механические свойства композиционных электролитических никелевых покрытий зависят от режима электроосаждения, содержания и распределения соосаждённых частиц УДА в никелевой матрице.

4. ВЫВОДЫ

1. Смещение катодного потенциала в электроотрицательную область на 0,37 В при импульсном режиме электроосаждения ($j_{\text{ср}} = 100$ А/м², $f = 50$ Гц, $Q = 50$) и увеличение концентрации частиц дисперсной фазы УДА в никелевых покрытиях приводит к формированию более неравновесной структуры: уменьшению размеров блоков мозаики, увеличению плотности дислокаций.

2. Включение частиц УДА в никелевое покрытие изменяет структуру роста в поперечном сечении от столбчатой до микрослоистой, что вызвано пассивирующим действием частиц дисперсной фазы на формирующуюся поверхность. Уменьшение толщины микрослоёв говорит об увеличении скорости подвода частиц УДА к поверхности и более равномерном распределении частиц в поперечном сечении покрытий, полученных при импульсных режимах электроосаждения.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ю. Долматов, Г. К. Буркат, *Сверхтвёрдые материалы*, № 1: 84 (2000).
2. В. Ю. Долматов, *Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза*

- (Санкт-Петербург: Издательство СПбГПУ: 2003).
3. G. K. Burkat, T. Fujimura, V. Yu. Dolmatov, E. A. Orlova, and M. V. Veretennikova, *Diamond and Related Materials*, **14**, No. 8: 1761 (2005).
 4. Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов, Е. Osawa, Е. А. Орлова, *Сверхтвёрдые материалы*, № 2: 43 (2010).
 5. S. Zhang, D. Sun, Y. Fu, and H. Du, *Surf. Coat. Technol.*, **167**: 113 (2003).
 6. L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, and T. Xu, *Mater. Sci. Eng. A*, **390**: 313 (2005).
 7. В. В. Дудкіна, *Фізика і хімія твердого тіла*, **14**, № 3: 644 (2013).
 8. В. О. Заблудовський, В. В. Дудкіна, Е. П. Штапенко, *Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету імені академіка В. Лазаряна*, **47**, № 5: 70 (2013).
 9. В. О. Заблудовський, Е. П. Штапенко, В. В. Дудкіна, О. С. Терещенко, *Спосіб отримання нікелевих гальванічних покриттів, модифікованих наноалмазами*: Патент України № 87842. С25D15/00 (Опубл. 25 лютого 2014 р.), бюл. № 4.
 10. В. О. Заблудовський, Е. П. Штапенко, В. В. Дудкіна, *Спосіб осадження композиційних електролітичних покриттів*: Патент України № 101121. С25D 15/00, В82В 1/00 (Опубл. 25 серпня 2015 р.), бюл. № 16.
 11. В. В. Дудкіна, В. А. Заблудовский, Э. Ф. Штапенко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **37**, № 5: 713 (2015).
 12. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСИС: 1994).

REFERENCES

1. V. Yu. Dolmatov and G. K. Burkat, *Sverkhkhtverdye Materialy*, No. 1: 84 (2000) (in Russian).
2. V. Yu. Dolmatov, *Ul'tradispersnye Almazy Detonatsionnogo Sinteza* (Saint-Petersburg: Izdatel'stvo SPBGPU: 2003) (in Russian).
3. G. K. Burkat, T. Fujimura, V. Yu. Dolmatov, E. A. Orlova, and M. V. Veretennikova, *Diamond and Related Materials*, **14**, No. 8: 1761 (2005).
4. G. K. Burkat, V. Yu. Dolmatov, E. Osawa, and E. A. Orlova, *Sverkhkhtverdye Materialy*, No. 2: 43 (2010) (in Russian).
5. S. Zhang, D. Sun, Yo. Fu, and H. Du, *Surf. Coat. Technol.* **167**: 113 (2003).
6. L. Wang, Y. Gao, Q. Xue, H. Liu, and T. Xu, *Mater. Sci. Eng. A*, **390**: 313 (2005).
7. V. V. Dudkina, *Fizyka i Khimiya Tverdoho Tila*, **14**, No. 3: 644 (2013) (in Ukrainian).
8. V. O. Zabludovs'kyu, V. V. Dudkina, and E. P. Shtapenko, *Nauka ta Progres Transportu. Visnyk Dnipropetrovs'kogo Natsional'nogo Universytetu Imeni Akademika V. Lazaryana*, **47**, No. 5: 70 (2013) (in Ukrainian).
9. V. O. Zabludovs'kyu, E. P. Shtapenko, V. V. Dudkina, and O. S. Tereshchenko, *Sposib Otrymannya Nikelevykh Gal'vanichnykh Pokryttiv, Modyfikovanykh Nanoalmazamy*: Ukrainian Patent No. 87842. C25D15/00 (Publ. February 25, 2014), Bull. No. 4 (in Ukrainian).

10. V. O. Zabludovs'kyi, E. P. Shtapenko, and V. V. Dudkina, *Sposib Osadzhennya Kompozytsiynykh Elektrolitychnykh Pokryttiv*: Ukrainian Patent No. 101121. C25D 15/00, B82B 1/00 (Publ. August 25, 2015), Bull. No. 16 (in Ukrainian).
11. V. V. Dudkina, V. A. Zabludovskiy, and E. F. Shtapenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **37**, No. 5: 713 (2015) (in Russian).
12. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskiy i Elektronno-Opticheskiy Analiz* (Moscow: MISiS: 1994) (in Russian).